

**Direction des bibliothèques**

**AVIS**

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

**NOTICE**

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal

# **Le cycle biogéochimique du manganèse dans un écosystème forestier du Bouclier Canadien**

par  
Nathalie Gingras

Département de géographie  
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de  
Maître ès Science (M.Sc.)  
en géographie

Avril, 2008

© Nathalie Gingras, 2008



Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

Le cycle biogéochimique du manganèse  
dans un écosystème forestier du bouclier canadien

présentée par :  
Nathalie Gingras

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Paul Comtois, président-rapporteur  
François Courchesne, directeur de recherche  
Pierre Gangloff, membre du jury

## **SOMMAIRE**

Récemment, un déclin atteignant 50% du contenu en manganèse (Mn) échangeable dans les horizons FH et B a été mesuré dans le bassin versant de l'Hermine pour la période de 1993 à 2002 (Courchesne *et al.*, 2005). Ce changement important dans le réservoir de Mn disponible peut avoir des conséquences néfastes sur la santé de l'écosystème forestier. Dans le but d'accroître nos connaissances sur la distribution de Mn dans l'écosystème, l'objectif de ce projet est de quantifier le cycle de Mn pour les années 2003 à 2005, 1) en mesurant les concentrations en Mn dissous dans les cinq compartiments biogéochimiques de l'Hermine et 2) en établissant l'impact de la saison et de la position topographique sur le cycle de Mn.

Le bassin versant de l'Hermine possède une superficie de cinq hectares et est situé à 80 km de Montréal. Il comporte six parcelles de 300 m<sup>2</sup> : trois en haut de versant et trois autres en bas de pente. L'échantillonnage des cinq compartiments biogéochimiques (précipitations, pluviolessivat, solution de sol des horizons organiques et minéraux puis le ruisseau) a été effectué sur les six sites à toutes les deux semaines. Avant la filtration, le pH et la conductivité électrique (EC) sont analysés à l'aide des électrodes et détecteurs appropriées. Dans les 24 heures subséquentes, les solutions sont filtrées à 0,45 µm. Les concentrations en Mg, Ca, Cl et SO<sub>4</sub> sont mesurées par ICP-AES ou ICP-MS. Des analyses discriminantes, de redondance et temporelles sont effectuées sur les variables chimiques et physiques afin d'expliquer les variations spatiales et temporelles des concentrations en Mn dissous pour chacun des compartiments. Les concentrations en Mn sont généralement plus élevées dans le pluviolessivat et la solution de sol des horizons organiques. Les analyses discriminantes effectuées sur les concentrations en Mn pour les cinq compartiments montrent une différenciation significative entre le pluviolessivat, la solution de sol des horizons organiques et le ruisseau. Il y a aussi des différences significatives entre la période de croissance et de sénescence pour quatre des cinq compartiments, à l'exception de la solution de sol des horizons minéraux. Pour l'influence de la position topographique, seules les solutions collectées dans les

horizons organiques sont significativement affectées. Cette étude contribue à améliorer les connaissances sur le comportement biogéochimique de Mn ainsi qu'à la compréhension de la réponse des écosystèmes forestiers aux changements environnementaux tels que la variation des conditions climatiques et de la composition chimique des dépôts atmosphériques à l'échelle du bassin versant.

**Mots clés :** Manganèse, cycle biogéochimique, écosystème forestier, topographie, variabilité saisonnière

## **ABSTRACT**

Recently, a decline reaching 50% of the exchangeable manganese (Mn) pools in the FH and B horizons was measured in the Hermine watershed for the period 1993 to 2002 (Courchesne *et al.*, 2005). This severe change in the stock of available Mn could have major consequences on the health status of this forested ecosystem. In order to increase our understanding of Mn distribution within the ecosystem, the objectives of this project were to quantify the cycle of Mn for the period 2003 to 2005, by 1) measuring the concentrations of dissolved Mn in the five biogeochemical compartments of the Hermine and 2) establishing the impact of seasonality and topography on the cycling of Mn.

The 5-ha Hermine watershed is located 80 km north of Montreal. It includes into six 300 m<sup>2</sup> sampling sites: three on an upslope position and three others located downslope close to the stream channel. The sampling of solutions in the five biogeochemical compartments (precipitation, throughfall, soil solution at 0 and 50 cm, and stream) was performed at the six sites every two weeks. Before filtration, the pH and the electrical conductivity (EC) were analyzed with appropriate electrodes and meters. Within 24 hours, the solutions were filtered at 0,45 µm. The concentrations in Mg, Ca, Cl and SO<sub>4</sub> were measured using ICP-AES or ICP-MS. Discriminant, redundancy and temporal analyses were performed on the chemical and the physical variables in order to explain the spatial and temporal variations in dissolved Mn concentrations in each compartment. The highest Mn concentrations were generally measured in the throughfall and in the organic soil horizons. The discriminant analyses performed on Mn concentrations for the five compartments showed significant statistical differences between throughfall, soil solutions from organic horizons and streamwater. Significant seasonal differences between the growing and the senescence periods were observed for four of the five compartments, with the exception of the solutions from the mineral soil. As for the influence of topography, only the solutions collected in the organic horizons were significantly

affected. This study contributes new knowledge on the behavior of Mn at the watershed scale and improves our understanding of the response of forested ecosystem to environmental changes such as variations in climate conditions and trends in the chemistry of atmospheric deposition.

**Keywords:** Manganese, biogeochemical cycling, forested ecosystem, topography, seasonal variability

## **TABLES DES MATIÈRES**

<b><u>SOMMAIRE</u></b> .....	<b>III</b>
<b><u>ABSTRACT</u></b> .....	<b>V</b>
<b><u>TABLES DES MATIÈRES</u></b> .....	<b>VII</b>
<b><u>LISTE DES FIGURES</u></b> .....	<b>IX</b>
<b><u>LISTE DES TABLEAUX</u></b> .....	<b>XII</b>
<b><u>LISTE DES SYMBOLES ET DES ABRÉVIATIONS</u></b> .....	<b>XIV</b>
<b><u>REMERCIEMENTS</u></b> .....	<b>XVI</b>
<b><u>1. CONTEXTE DE LA RECHERCHE</u></b> .....	<b>17</b>
1.1 LE MANGANÈSE .....	17
1.1.1. <i>Origine naturelle dans les sols</i> .....	17
1.1.2. <i>Utilisation industrielle</i> .....	18
1.1.3. <i>Nutrition et toxicité</i> .....	20
1.1.4. <i>Spéciation</i> .....	22
1.2 FACTEURS AFFECTANT LA MOBILITÉ DE MN .....	29
1.2.1. <i>pH</i> .....	29
1.2.2. <i>Potentiel oxydo-réducteur</i> .....	32
1.2.3. <i>Composantes organiques du sol</i> .....	34
1.2.4. <i>La rhizosphère</i> .....	38
1.3 : LA BIOGÉOCHIMIE DU MN DANS LES ÉCOSYSTÈMES FORESTIERS .....	41
1.3.1. <i>Précipitations incidentes</i> .....	42
1.3.2. <i>Pluviolessivats</i> .....	43
1.3.3. <i>Solution de sol</i> .....	46
1.3.4. <i>Le ruisseau</i> .....	48
<b><u>2. OBJECTIFS ET MÉTHODOLOGIE</u></b> .....	<b>51</b>
2.1. SITE D'ÉTUDE .....	53
2.2. PLAN D'ÉCHANTILLONNAGE .....	56



2.3 ÉCHELLE SPATIO-TEMPORELLE.....	56
2.4. ANALYSES EN LABORATOIRE.....	57
2.5. MODÉLISATION DE LA SPÉCIATION DE MN.....	58
2.5. ANALYSES STATISTIQUES.....	58
<b><u>3. THE BIOGEOCHEMICAL CYCLING OF MANGANESE IN A FORESTED ECOSYSTEM OF THE CANADIAN SHIELD</u></b> .....	<b>61</b>
3.1. INTRODUCTION.....	61
3.2. METHODOLOGY.....	61
3.2.1. <i>Study site</i> .....	67
3.2.2. <i>Modelling the speciation of Mn and statistical analysis</i> .....	68
3.3. RESULTS.....	69
3.4. DISCUSSION.....	79
3.4.1. <i>Biogeochemical compartments</i> .....	79
3.4.2. <i>Seasonal impact</i> .....	82
3.4.3 <i>Topographical impact</i> .....	83
3.4.4. <i>Role of physico-chemical properties on the dissolved Mn concentrations</i> .....	84
3.5. CONCLUSION.....	87
<b><u>4. CONCLUSION</u></b> .....	<b>89</b>
<b><u>RÉFÉRENCES</u></b> .....	<b>92</b>

## **LISTE DES FIGURES**

<b>Figure 1.1 :</b> Relations entre les différentes formes de Mn dans le sol (Ghanem <i>et al.</i> , 1971).....	23
<b>Figure 1.2 :</b> Spéciation du manganèse en solution (Lindsay, 1979).....	27
<b>Figure 1.3 :</b> Relation entre le pH du sol et les concentrations en Mn dans le bois de l'érable à sucre ( <i>Acer saccharum</i> ) (Watmough, 2001).....	30
<b>Figure 1.4 :</b> Diagramme de stabilité des oxydes de Mn et des carbonates pour des pH de 3 à 9.....	33
<b>Figure 1.5 :</b> Interface entre le sol saturé et oxygénée qui résulte en une zone d'accumulation des oxydes de Mn (Thompson, <i>et al.</i> , 2005).....	38
<b>Figure 1.6 :</b> Flux et réservoirs du cycle biogéochimique.....	41
<b>Figure 1.7 :</b> Le cycle hydrologique (Dictionnaire visuel, 2008).....	49
<b>Figure 2.1 :</b> Le bassin versant de l'Hermine.....	54
<b>Figure 2.2 :</b> Collecteur de pluviolessivat (A) et les lysimètres sans tension des horizons organiques et minéraux (B) au bassin versant de l'Hermine.....	55
<b>Figure 2.3 :</b> Tours (A) et récipients (B) pour la collecte des précipitations incidentes au bassin versant de l'Hermine .....	54
<b>Figure 2.4 :</b> Échantillonneur automatique d'eau au bassin versant de l'Hermine....	56
<b>Figure 3.1 :</b> The Hermine watershed.....	65

- Figure 3.2:** Total dissolved Mn concentrations at the downslope sites during the growth period at the Hermine. The boxplots include the smallest value (lower bar), the lower quartile (bottom of box), the median (red line), the upper quartile (top of box) and the largest value (upper bar). Outliers are represented by dots.....71
- Figure 3.3:** Total dissolved Mn concentrations at the upslope sites during the growth period at the Hermine .....71
- Figure 3.4:** Total dissolved Mn concentrations at the downslope sites during the senescence period at the Hermine.....72
- Figure 3.5:** Total dissolved Mn concentrations at the upslope sites during the senescence period at the Hermine.....72
- Figure 3.6:** Concentrations in total dissolved Mn represented by each Mn species ( $Mn^{2+}$ , Mn-Fulvic acids and the sum of all the  $MnOH$ ,  $MnSO_4$  and  $MnCl$  complexes) during the growth season at the Hermine watershed.....73
- Figure 3.7:** Concentrations in total dissolved Mn represented by each Mn species ( $Mn^{2+}$ , Mn-Fulvic acids and the sum of all the  $MnOH$ ,  $MnSO_4$  and  $MnCl$  complexes) during the senescence season at the Hermine watershed.....74
- Figure 3.8:** Discriminant analysis on chemical properties (pH, electrical conductivity, concentrations in dissolved organic carbon, Mg, Ca, Cl and  $SO_4$ ) of the solutions in the five biogeochemical compartments at the Hermine watershed. Inset: Contribution of the descriptors (arrows) to the formation of the canonical axis. Centroids represent the group means.....75
- Figure 3.9:** Discriminant analysis on concentrations of all dissolved Mn species for the five biogeochemical compartments at the Hermine watershed. Inset: Contribution of the descriptors (arrows) to the formation of the canonical axis. Centroids represent the group means.....76

**Figure 3.10:** Sample scores from a multiple regressions on total dissolved Mn concentrations in the stream and environmental variables (pH, electrical conductivity, season and dissolved organic carbon content) during the October 11 to 25, 2003 storm event.....78

## **LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau 1.1 :</b> Contenu en manganèse de sols écossais formés sur différents matériaux parentaux (adapté de Alloway, 1995).....	18
<b>Tableau 1.2 :</b> Fonctions physiologiques et impacts majeurs de la toxicité.....	20
<b>Tableau 1.3 :</b> Principaux oxydes de manganèse (adapté de Post, 1999).....	25
<b>Tableau 1.4 :</b> Association des cations divalents avec les substances humiques (Norvell, 1988).....	28
<b>Tableau 1.5 :</b> Relation entre le pH du sol, les concentrations et les formes de manganèse dans la solution de sol. Sol incubé pendant 88 jours à la capacité au champs (Sanders, 1983).....	30
<b>Tableau 1.6 :</b> Types de bactéries affectant l'oxydoréduction de Mn (d'après Ghiorse, 1988b).....	36
<b>Tableau 1.7 :</b> Accepteurs d'électrons (Takai et Kamura, 1966).....	36
<b>Tableau 1.8 :</b> Effet du pH sur le contenu en Mn de la matrice et de la rhizosphère ainsi que la dissolution de $MnO_2$ par les exsudats racinaires (Godo et Reisenauer, 1980).....	39
<b>Tableau 1.9 :</b> Concentrations en Mn enregistrées à l'exutoire de divers écosystèmes forestiers.....	50
<b>Tableau 2.1 :</b> Études traitant du cycle biogéochimique de Mn dans des écosystèmes forestiers du nord-est de l'Amérique du Nord.....	52
<b>Tableau 2.2 :</b> Nombre d'échantillons prélevés dans chaque compartiment biogéochimique selon la position sur le versant pour les événements des années 2003 à 2005.....	57

**Tableau 3.1 :** Average (+/- standard deviation) chemical composition of solutions for five biogeochemical compartments at the Hermine watershed....69

**Tableau 3.2 :** Significant correlation coefficients for multiple regression analyses between total dissolved Mn concentrations and various landscape, soil and solution properties.....77

**Tableau 3.3:** Significant correlation coefficients for simple regression analyses between the concentrations of Mn species and streamflow.....78

**LISTE DES SYMBOLES ET DES ABRÉVIATIONS**

DOC	Dissolved organic carbon (carbone organique dissous)
EC	Electrical conductivity (conductivité électrique)
EDTA	Ethylenediaminetetraacétique
ICP-AES	Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer (spectrophotomètre de masse couplée à un plasma induit)
ICP-MS	Inductively coupled plasma-mass spectrometer (spectrophotomètre de masse couplée à émission atomique)
MMT	Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (cyclopentadiénylmanganèsetricarbonyle)
$R^2$	Coefficient de régression
WHAM	Windermere humic aqueous model

*À mes parents,  
exemples de force et de courage*



## **REMERCIEMENTS**

Tout d'abord, merci à François Courchesne pour son appui autant financier que intellectuel. Tes conseils judicieux ont grandement facilité la progression de ma recherche. Ce fût, tout au long de mes études graduées, un grand plaisir et un honneur pour moi de faire partie de ton laboratoire.

Je tiens à remercier Marie-Claude Turmel pour son aide lors de mes activités dans le laboratoire autant pour mon projet que pour les assistances de cours. Ta patience et tes conseils de maman ont été grandement appréciés. Merci aussi pour tous les fous rire que nous avons eu sur le terrain, dans le laboratoire et surtout en congrès.

Merci à tous mes amis et collègues de bureau du 225 (Julie Turgeon, Corinne Fleury, Isabelle Anka-Thibaudeau, Joël Hobeila, Marie-Claude Duquette et Mathieu Langlois), tous les moments de folie ont mis de la bonne humeur dans chacune de mes journées de travail. Merci plus particulièrement à mon collègue Benoît Cloutier-Hurteau qui m'a accompagné et aidé tout au long de ce projet. Ta patience, ton écoute et tes plaisanteries m'ont permise de demeurer motivée jusqu'à la fin.

Je tiens plus particulièrement à remercier ma famille, Réjean, Martine, Erik et Christine pour avoir toujours cru en mon potentiel et pour m'avoir encouragée financièrement ainsi que moralement. Merci à mon père pour m'avoir inculqué l'importance du travail bien fait et pour toute la fierté que tu as pour moi. Merci à ma mère pour ta patience, ta douceur et pour tous tes appels téléphoniques qui m'ont apporté du réconfort. Merci à mon frère et à Christine pour tout l'intérêt que vous manifestez envers mes projets, vous me faites sentir la plus exceptionnelle des personnes!

Finalement, merci à la musique, fidèle compagne pendant toutes ces heures de travail.

## **1. CONTEXTE DE LA RECHERCHE**

### **1.1 LE MANGANÈSE**

Le manganèse (Mn) est un élément nutritif essentiel au développement des organismes vivants. Il est aussi abondant dans l'environnement, occupant le 8<sup>e</sup> rang des métaux présents dans la croûte terrestre. Pourtant, peu d'études ont comme sujet principal la biogéochimie du Mn à l'échelle du bassin versant. Avec des enjeux environnementaux actuels tels que les précipitations acides, les changements climatiques et les coupes forestières, il devient essentiel d'accroître les connaissances sur la réponse des écosystèmes forestiers face à ces perturbations ou pratiques d'aménagement forestier. Dans une étude de Fuller *et al.* (1988), les concentrations en Mn ont augmenté de trois à quatre fois dans le ruisseau d'un bassin versant ayant subi une acidification de sa solution de sol suite à une coupe à blanc, comparativement à un bassin versant contrôle. Dans le cas des changements climatiques, ils peuvent entraîner des variations dans l'humidité et la température du sol, la longueur de la saison de croissance ainsi que l'absorption et le relâchement de nutriments dans les écosystèmes forestiers boréaux favorisant la mobilité de Mn (Balland *et al.*, 2005). Ainsi, l'étude du Mn contribuera à évaluer plus précisément les impacts que pourraient avoir les changements environnementaux dans les écosystèmes forestiers.

#### **1.1.1. Origine naturelle dans les sols**

Le contenu en Mn dans la croûte continentale se chiffre approximativement à 900 mg kg<sup>-1</sup> et le sol en contient de 20 à 3000 mg kg<sup>-1</sup> avec une moyenne de 600 mg kg<sup>-1</sup> (Lindsay, 1979). La principale source de Mn provient de l'altération de la roche en place et les concentrations dans les horizons minéraux du sol reflètent la composition du matériel parental (Alloway, 1995). En effet, au tableau 1.1, le contenu total varie considérablement même parmi les catégories de sols similaires. Ces variations sont attribuables aux différentes roches-mères. Mn se retrouve surtout dans les minéraux silicatés ferromagnésiens. Dans ces minéraux, le Fe et le

Mn peuvent se substituer compte tenu de leur charge ionique similaire (Chesworth, 1991). Le Mn retenu dans la structure des minéraux primaires et secondaires est donc libéré dans la solution de sol à partir de processus d'altération. Des concentrations en Mn de 350 à 2000 mg kg<sup>-1</sup> sont communément présentes dans les roches, les plus haut niveaux se retrouvant dans les roches mafiques (Kabata-Pendias, 2001).

**Tableau 1.1 :** Contenu en manganèse de sols écossais formés sur différents matériaux parentaux (adapté de Alloway, 1995)

Matériel parental	Type de sol	Contenu total en Mn du sol (mg kg <sup>-1</sup> )
Serpentine	Podzol brun, bien drainé	1500
Gabbro olivine	Podzol brun gleyifié, mal drainé	7000
Moraine andésitique	Sol brun forestier, bien drainé	1000
Granite	Podzol gleyifié, faiblement drainé	50
Gneiss granitique	Podzol bien drainé	1000
Schiste à quartz- mica	Podzol bien drainé	3000
Ardoise silurienne	Sol gleyifié non-calciq,ue, faiblement drainé	300
Grès	Podzol tourbeux, bien drainé	80

### 1.1.2. Utilisation industrielle

Le Mn représente le 4<sup>e</sup> métal le plus employé dans la fabrication industrielle. Son utilisation s'est accrue par un facteur de 30 pendant le dernier siècle, atteignant 1225 tonnes d'émissions anthropiques en 1984 (Bankovitch *et al.*, 2003). Il entre dans la composition de la céramique, des allumettes, du verre, des alliages métalliques, des batteries, des conserves d'aluminium et des composés électroniques (Santos-Burgoa, 2000). Les oxydes de Mn ont été utilisés pour différentes applications dans le traitement des eaux usées, la restauration des sols et des sédiments contaminés. Agourakis *et al.* (2006) se sont penchés sur la question de la contamination en Mn par les piles alcalines. Les résultats montrent

que, suite à un lessivage d'une colonne de sol pendant une année, les concentrations se sont amplifiées de 11 fois la teneur initiale dans la partie supérieure du profil. Cependant, la hausse concomitante du pH, due au lessivage de KOH, diminue la mobilité du Mn réduisant ainsi l'étendue de la contamination.

Depuis 1976, le Canada utilise le methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) qui est un dérivé organique de Mn dans l'essence. Il agit comme anti-détonant dans l'essence afin d'améliorer l'indice d'octane. Chaque litre d'essence contient environ 0,072g de MMT duquel 15 à 30% est relâché dans l'atmosphère suite à sa combustion sous forme d'oxydes, surtout  $Mn_3O_4$  (Brault *et al.*, 1994). La fraction, n'ayant pas subi la combustion, est déposée dans le système d'échappement. Les avantages de l'utilisation du MMT dans l'essence sont la diminution des émissions de produits toxiques tels que le benzène, la formaldéhyde et l'acétaldéhyde, en plus de l'économie d'énergie qui permet aux raffineries d'obtenir plus d'essence à partir d'un baril de pétrole (Pfeifer *et al.*, 2004).

Des corrélations ont été établies entre le Mn contenu dans l'atmosphère et la densité de la circulation routière. Les sols fortement exposés aux véhicules automobiles présentent des contenus en Mn échangeable significativement plus élevés que ceux qui y sont faiblement exposés quoique le pH ainsi que les concentrations en Mn total soient semblables entre ces deux sites (Forget *et al.*, 1994). Cette observation porte à croire que le dépôt et l'accumulation de MMT dans le sol sont associés à une augmentation des concentrations aisément solubles. Toutefois, les connaissances scientifiques n'ont pas encore su relier l'utilisation du MMT dans l'essence à un risque réel pour la santé. La nourriture contribue davantage à la dose absorbée (95%) et l'exposition via l'eau représente moins de 1% quoique cette valeur s'accroisse si les gens l'obtiennent à partir d'un puits (17%) (Zayed *et al.*, 1999). En 1997, le gouvernement canadien a banni le commerce interprovincial et l'importation de MMT à des fins d'usage commercial. Cependant, l'entreposage effectué explique pourquoi ce produit est utilisé actuellement.

### 1.1.3. Nutrition et toxicité

Actuellement, un total de 17 éléments sont considérés essentiels au développement des végétaux dont neuf macronutriments (C, H, O, N, K, Ca, Mg, P et S) et huit micronutriments (B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Cr et Zn). Ces derniers sont requis pour la survie de la végétation mais à des concentrations inférieures à  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  de poids sec (Welch, 1995). Ainsi, l'état des réserves en Mn disponible a des répercussions sur la santé de la forêt. Le tableau 1.2 présente les fonctions biologiques dans lesquelles le Mn est impliqué ainsi que les problèmes de toxicité répertoriés.

**Tableau 1.2 : Fonctions physiologiques et impacts majeurs de la toxicité**

Fonctions biologiques	Effets toxiques
Photosynthèse (Kabata-Pendias, 2001)	Interférence avec Ca, Mg, Fe et P (El-Jaoual et Cox, 1998 )
Activation d'enzymes (Welch, 1995 et Kabata-Pendias, 2001 )	Chlorose (Kabata-Pendias, 2001)
Réduction de $\text{NO}_3^-$ (Kabata-Pendias, 2001)	Plissement des feuilles (Kabata-Pendias, 2001)
Développement des os chez les mammifères (Van Campen, 1991)	Réduction du taux de photosynthèse (Kabata-Pendias, 2001)
	Taches nécrotiques (Kabata-Pendias, 2001)

Le Mn, sous sa forme  $\text{Mn}^{2+}$ , est utilisé comme activateur d'une grande variété d'enzymes tels que la déshydrogénase, la transférase, l'hydroxylase et la décarboxylase (Burnell, 1988). La décarboxylase et la déhydrogénase sont critiques pour la respiration tandis que l'hydroxylase et la transférase participent aux réactions d'oxydo-réduction (Levia et Herwitz, 2000). Le mécanisme par lequel  $\text{Mn}^{2+}$  active ces enzymes n'est pas encore connu précisément, mais il semble être lié au changement de valence de  $\text{Mn}^{3+}$  à  $\text{Mn}^{2+}$  (Kabata-Pendias, 2001). Lors de la photosynthèse, Mn influence le transport d'électrons, la photodestruction de la chlorophylle et la structure des chloroplastes (Kabata-Pendias, 2001). Dans le cas de la réduction des nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), la réaction est indirectement liée au Mn. En effet, cette réaction de réduction produit de l'ammonium ( $\text{NH}_4$ ) assimilable et elle dépend du transport d'électrons provenant

de la photosynthèse. Comme Mn influe sur ce processus, une diminution en Mn engendre aussi une baisse de la réduction de  $\text{NO}_3^-$ .

Chez les oiseaux, une étude portant sur les os de poussins révèle un amincissement et une diminution de la taille des os suite à une diète pauvre en Mn (Norris, 1938). Leach et Muenster (1962) ont aussi rapporté une forte diminution du contenu en mucopolysaccharide dans les tissus osseux. Ce qui a comme principal impact de ralentir ou supprimer la formation de cartilages. Dans le cas de l'être humain, le Mn peut avoir une incidence sur la santé humaine, mais peu est connu sur les impacts de l'exposition à long terme. Les études ont identifié deux effets majeurs : désordres respiratoires et neurotoxiques, en particulier, le développement du Parkinson (Zayed et al, 1999).

Depuis le milieu des années 80, une forte mortalité de l'érable à sucre (*Acer saccharum*) a été observée sur le Plateau Allegheny (Pennsylvanie, Etats-Unis) (McQuattie et Schier, 2000). La nutrition, particulièrement en Mn et en Mg, était le principal facteur associé à ce problème. Un excès en Mn dans la solution de sol semble avoir induit un déficit en Mg. La production de chlorophylle, la photosynthèse nette et le transport des carbohydrates des racines vers les feuilles sont ainsi réduits (Horsley *et al.*, 2000). Hauck et Paul (2005) ont aussi observé que de fortes concentrations en Mn endommagent les tissus de plusieurs espèces d'arbres à cause de la diminution de l'absorption en Fe, Ca et Mg. Le phénomène inverse est aussi observé, c'est-à-dire que la présence de ces éléments peut engendrer la réduction de l'absorption de Mn et amoindrir les symptômes de toxicité, conséquence directe de la compétition ionique pour les sites d'échanges. Les taches nécrotiques sont associées à l'accumulation et au dépôt de Mn oxydé dans les feuilles, les tiges et les pétioles de différentes espèces cultivées (Horiguchi, 1987). Dans le cas de la chlorose, elle consiste en un jaunissement des feuilles induit par la diminution de la photosynthèse de même que le plissement des feuilles.

Un pH fortement acide contribue aussi à la toxicité du manganèse dans les sols. Toutefois, des effets toxiques peuvent également survenir à un pH élevé lorsque des conditions réductrices sont rencontrées soit à cause de la forte

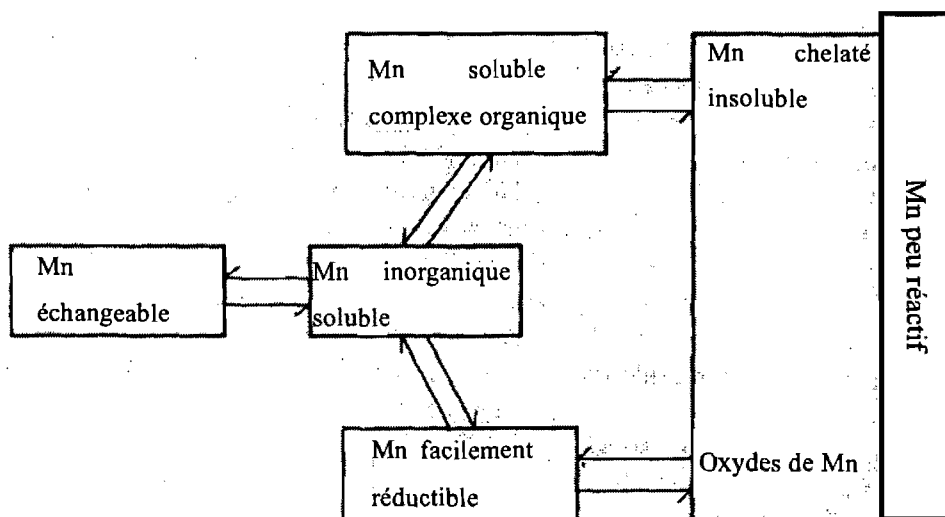
présence de matière organique ou à la saturation du sol en eau (El-Jaoual et Cox, 1998). Certaines espèces de plantes offrent une plus grande tolérance aux excès de Mn. Plusieurs mécanismes contribuent, à cette adaptation. Tout d'abord, l'oxydation et le dépôt subséquent du Mn oxydé dans la zone racinaire provoquent la réduction de son absorption et de sa translocation vers la partie aérienne (Foy et al, 1978). Mn peut aussi se déposer dans des compartiments de la cellule qui sont moins actifs tels que les vacuoles (Foy, 1973) ou être inactivé par la formation de complexes organiques (Woodhouse, 1983).

#### 1.1.4. Spéciation

Les processus de transfert des métaux de la phase solide à la phase liquide ainsi que les facteurs influençant la forme chimique du métal en solution déterminent les concentrations des métaux en plus de l'absorption subséquente par les plantes. La spéciation se définit comme l'assemblage des différentes formes chimiques que peut prendre un élément dans le sol : soluble dans l'eau, échangeable, complexé à la matière organique, lié à des composés inorganiques amorphes et intégré dans la structure des silicates. En phase liquide, Mn se distingue puisqu'il possède cinq états d'oxydation : Mn (II), Mn (III), Mn (IV), Mn (VI) et Mn (VII). Dans les sols, trois états sont principalement présents, soient Mn(II), Mn (III) et Mn (IV). Le transfert entre les états est gouverné par les processus chimiques ou par l'activité microbienne (Heal *et al*, 2002).

La biodisponibilité consiste en la capacité d'un métal à être transféré du sol vers un organisme vivant (Kabata-Pendias, 2001). La disponibilité pour les organismes vivants n'est toutefois pas équivalente pour toutes les formes de Mn dans le sol. La figure 1.1 montre les relations entre ces différentes formes de Mn. Le  $Mn^{2+}$ , fraction inorganique soluble, présente dans la solution de sol demeure la forme la plus aisément absorbée par les plantes et les organismes.  $Mn^{2+}$  représente aussi l'espèce inorganique dominante dans la solution de sol pour l'ensemble de la gamme de pH habituellement remontée dans les sols (Tebo *et al.*, 2004). Un quasi-équilibre s'établit entre le Mn en solution et celui adsorbé aux particules de sol.

L'adsorption implique un lien temporaire entre la surface d'une particule de sol, principalement chargée négativement, et un élément chargé positivement pour former le complexe d'échange cationique. Des flux s'opèrent entre le complexe d'échange cationique et la solution de sol afin de tamponner les variations des concentrations en solution ou sur le complexe (Alloway, 1995). Ces deux formes peuvent aussi être facilement lessivées de l'écosystème par les processus d'écoulement de l'eau de ruissellement.



**Figure 1.1:** Relations entre les différentes formes de Mn dans le sol (Ghanem *et al.*, 1971)

#### 1.1.4.1. Spéciation en phase solide

Près de la surface du sol,  $Mn^{2+}$  est aisément oxydé donnant plus de 30 oxydes/hydroxydes/oxyhydroxydes différents. Ceux-ci contribuent pour la plupart du Mn présent dans les sols. Sous cette fraction,  $Mn^{4+}$  est fréquemment associé à  $Mn^{3+}$ . Ce dernier est instable en milieu aqueux, il y persiste uniquement lorsque complexé à des composés organiques solubles et présent dans des minéraux (Tebo *et al.*, 2004). Les oxydes agissent en tant que source de Mn disponible lors de leur solubilisation, sous des conditions spécifiques de pH et de potentiel oxydoréducteur, et en tant que réservoir lorsque le Mn excédentaire est précipité.



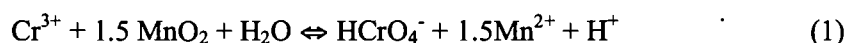
Les oxydes de Mn sont des minéraux ayant une grande surface spécifique pouvant ainsi réagir avec des métaux de transition et plusieurs composés organiques naturels et anthropiques. Ces réactions peuvent engendrer un enrichissement des éléments suivants: Cu, Co, Cd, Zn, Ni, Sn, Pb, Ca, Fe, Ra, Hg, U, Pu, Po, As, Se et Th (Negra et al, 2005). Leur présence a été observée dans les oxydes de Mn due à la co-précipitation durant la formation de l'oxyde ou à l'adsorption sur la surface externe et interne des oxydes de Mn. Ainsi, les oxydes de Mn peuvent affecter la mobilité des éléments traces dans l'environnement et la disponibilité pour les plantes. En effet, les conditions oxydoréductrices du milieu influent sur la dissolution des oxydes de Mn et, par le fait même, des métaux qui y sont associés.

Le plus stable des oxydes, dans les sols bien oxygénés, est la pyrolusite formée de  $Mn^{4+}$ . Cependant, elle est rare dans les sols (tableau 1.3), car même une petite quantité d'ions étrangers empêche sa formation (O'Reilly et Hochella, 2003). C'est plutôt la birnessite qui domine dans les sols (Tableau 1.3). Ce minéral contient  $Mn^{3+,4+}$ , il se trouve généralement sous forme de nodules. La réduction puis l'oxydation à l'origine de la formation de ce minéral le rendent davantage soluble que la pyrolusite à cause de la présence de  $Mn^{3+}$ . Le manganite contrôle la présence de  $Mn^{2+}$  en solution dans des conditions faiblement réductrices. Lorsque l'environnement est entièrement réduit, c'est plutôt les carbonates, comme la rhodochrosite ( $MnCO_3$ ), que l'on retrouve. La bixbyite est un minéral formé temporairement lorsque des sols fortement réduits et comprenant de la rhodochrosite sont oxydés. Cependant, ce minéral ainsi que la hausmannite ne sont normalement pas stables dans les sols (Tableau 1.3) (Lindsay, 1979).

Tableau 1.3 Principaux oxydes de manganèse (adapté de Post, 1999)

Minéral	Formule chimique	Structure/ Cations	Abondance	Localisation /Utilisation
<b>Groupe MnO<sub>2</sub></b>				
Pyrolusite	MnO <sub>2</sub>	Tunnel	Rare	-Dépôt hydrothermal -Plus stable et abondant du groupe
Ramsdellite	MnO <sub>2</sub>	- Tunnel - Ca, Na	Rare	Dépôt hydrothermal associé à la pyrolusite
Nsutite	Mn(O,OH) <sub>2</sub>	- Tunnel - Na, Ca, Mg, K, Zn, N, Fe, Al	Rare	-Cathode pour pile sèche -Dépôt de minéraux et nodules océaniques
<b>Groupe Hollandite</b>				
Hollandite	Ba <sub>x</sub> (Mn <sup>4+</sup> , Mn <sup>3+</sup> ) <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	- Tunnel - K, Pb, Ba, Na	Moyen	-Dépôt de Mn oxydé -Conducteur ionique
Romanechite	Ba <sub>0,66</sub> (Mn <sup>4+</sup> , Mn <sup>3+</sup> ) <sub>5</sub> O <sub>10</sub> •1,32H <sub>2</sub> O	- Tunnel - Ba	Moyen	Zones oxydées riches en dépôt de Mn
Todorokite	(Ca,Na,K) <sub>x</sub> (Mn <sup>4+</sup> , Mn <sup>3+</sup> ) <sub>6</sub> O <sub>12</sub> •3,5H <sub>2</sub> O	- Tunnel - Ni, Co, Mg, Cu	Commun	Nodules océanique et zones oxydées avec dépôt de Mn Plus stable et abondant du groupe
<b>Groupe MnOOH</b>				
Manganite	MnOOH	Tunnel	Commun	Mélangé à la pyrolusite
Groutite	MnOOH	Tunnel	Rare	Similaire à hausmannite
Feitknechtite	MnOOH	Tunnel -Feuillet	Rare	-Dépôt de Mn altéré
Lithiophrite	LiAl <sub>2</sub> (Mn <sup>4+</sup> , Mn <sup>3+</sup> )O <sub>6</sub> •(OH) <sub>6</sub>	- Ni, Cu, Co - Feuillet	Moyen	-Sols acides Similaire à birnessite
Chalcophorite	ZnMn <sub>3</sub> O <sub>7</sub> •3 H <sub>2</sub> O	- Mg, Ni	Commun	
Birnessite	(Na,Ca)Mn <sub>7</sub> O <sub>14</sub> • 2,8H <sub>2</sub> O	Feuillet	Très commun	-Forme principale dans les sols -Nodules océanique et enrobements désertiques
Vernadite	MnO <sub>2</sub> •nH <sub>2</sub> O	- Feuillet - K, Mg, Ca, Ba, Fe	Moyen	Dépôt de Mn oxydé et nodules océaniques
Hausmannite	Mn <sup>2+</sup> Mn <sub>2</sub> <sup>3+</sup> O <sub>4</sub>	Feuillet - Feuillet	Rare	Dépôt hydrothermal
Bixbyite	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- Fe	Rare	Dépôt hydrothermal avec riche dépôt de Mn

Le chrome (Cr) est un métal lourd pouvant être toxique dépendamment de son état d'oxydation. Ainsi, le chrome hexavalent ( $\text{Cr}^{6+}$ ) est très toxique alors que le chrome trivalent ( $\text{Cr}^{3+}$ ) est un nutriment essentiel. Dans des conditions naturelles, le  $\text{Cr}^{3+}$  représente l'état le plus stable dans le sol. Lorsque l'environnement devient plus oxydant ( $E_h > 600$  mv et pH alcalin) le  $\text{Cr}^{6+}$  devient stable. La birnessite ( $\text{MnO}_2$ ) est le seul oxydant connu du Cr dans les sols selon la réaction suivante (Stepniewska *et al.*, 2004):

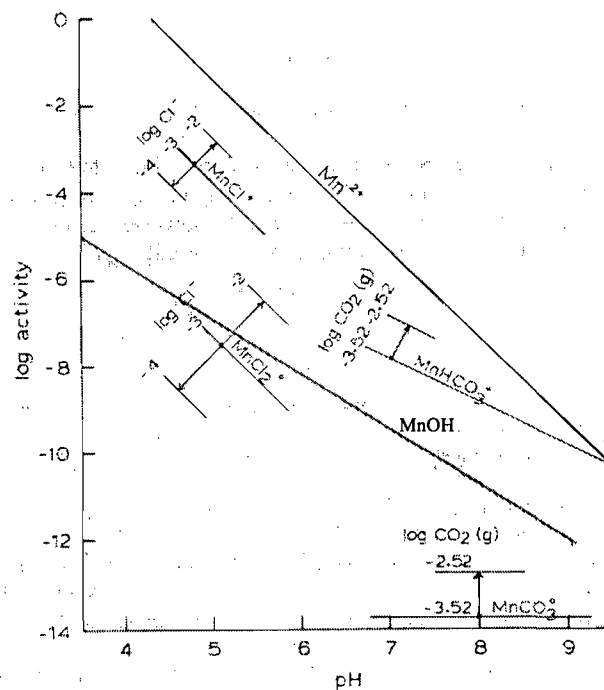


Le produit de l'oxydation, le chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), est hautement cancérigène. Cette réaction dépend fortement du pH, optimal entre 4,5 et 6. Des valeurs de pH plus élevées réduisent la réactivité en engendrant la précipitation des espèces de Cr. Le taux d'oxydation peut aussi être limité par l'accumulation de produits de réaction à la surface de Mn, surtout  $\text{Mn}^{2+}$  réduit (Negra *et al.*, 2005). En plus, dans les sols riches en matière organique, le complexe organique formé avec le Cr n'est pas aisément oxydé (Chin, 1994). La birnessite a aussi la capacité d'oxyder le sélénium (IV) à (VI) et l'arsenic (III) à (V). L'arsenate ( $\text{As}^{3+}$ ) est la plus toxique des formes d'As inorganique. Suite à son oxydation, il peut être retiré de l'eau potable par les méthodes de traitement des eaux (Post, 1999).

#### 1.1.4.2. Spéciation en phase liquide

Le Mn associé à des composés organiques ou minéraux est retenu par des forces ayant des intensités variables allant du faible lien électrostatique à de forts liens internes à la structure. La force du lien détermine si le composé est soluble ou insoluble, chaque composé possède ses propres caractéristiques de dissociation. En général, ces liens spécifiques sont renforcés à des pH supérieurs à 6, ce qui réduit la disponibilité de Mn (Reisenauer, 1988). Les principaux complexes inorganiques de Mn dans la solution de sol se forment avec  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}^-$  (Figure 1.2) et  $\text{SO}_4^{2-}$ . Les complexes sulfatés sont très solubles, ils ne précipitent pas dans les sols et se retrouvent uniquement dans la solution de sol (Lindsay, 1979). Cette forme est facilement accessible aux plantes (Kabata-Pendias, 2001). Le  $\text{MnOH}^+$  est une des formes hydrolysées de Mn, c'est-à-dire qu'elle réagit avec les molécules d'eau qui sont ensuite partiellement dissociées (équation 2). Cette espèce a un comportement

similaire à celui de  $\text{Mn}^{2+}$ , mais son importance dans les sols est moindre (Figure 1.2).  $\text{MnCl}^+$  est présent sous des conditions acides alors que les carbonates ( $\text{MnHCO}_3^+$ ) gagnent en importance relative dans des milieux alcalins affichant des concentrations élevées en  $\text{CO}_2^-$ .



**Figure 1.2 :** Spéciation du manganèse en solution (Lindsay, 1979)

La matière organique est importante pour le transport et l'accumulation d'ions métalliques dans le sol sous forme de chélates. Les produits de la décomposition de la matière organique peuvent être divisés en deux catégories : les substances humiques et non-humiques. Les substances humiques ont des caractéristiques différentes des composés présents dans les organismes vivants alors que les substances organiques non-humiques sont des composés biochimiques non-altérés. L'humus du sol est principalement formé de substances humiques subdivisées en trois fractions : acides humiques, acides fulviques et humine. Le Mn forme des complexes dans la solution

de sol avec des ligands organiques tels que les acides organiques et les sidérophores. La constante de stabilité de ces complexes organométalliques décrit la capacité des substances humiques à complexer les métaux. Par exemple, les acides fulviques possèdent habituellement une valeur de constante plus faible que celle des acides humiques dans les sols acides. Ainsi, ils sont plus solubles sous ces conditions, tandis que les acides humiques ont besoin de conditions alcalines pour se solubiliser. Pour les humines, ils sont constamment insolubles dans les sols (Alloway, 1995).

Norvell (1988) a montré que les acides fulviques possèdent une meilleure affinité pour la complexation des métaux lourds que les acides humiques. Dans un podzol, 15% du Mn était complexé aux acides fulviques alors que la complexation atteint 2% avec les acides humiques. Selon Kaushik et Gupta (1997), les fractions de Mn hydrosoluble, échangeable et liée à la matière organique ont augmenté significativement dans le sol suite à l'ajout de 10g/kg de matière organique. De plus, les oxydes et les carbonates diminuent avec l'accroissement de la quantité de matière organique. Ces résultats indiquent un mouvement du Mn vers des formes davantage mobiles et biodisponibles. Toutefois,  $Mn^{2+}$  n'a pas une grande affinité pour les substances humiques lorsque la comparaison est faite avec d'autres métaux divalents (Tableau 1.4). Le cuivre (Cu), le nickel (Ni) et le plomb (Pb) semblent être davantage agressifs face à la complexation avec la matière organique autant pour les pH acides qu'alcalins.

**Tableau 1.4:** Association des cations divalents avec les substances humiques (Norvell, 1988)

Substances humiques	Étendue de pH	Métaux divalents
Acides fulviques	3-4	Cu>Ni>Co>Pb=Ca>Ca>Zn>Mn>Mg
	8,0	Hg>Cu>Ni=Zn≥Co≥Mn=Cd>Ca=Mg
Acides humiques	3-7	Cu>Pb>Zn=Fe>Ni>Co>Mn≥Ca
	5,8	Hg=Pb=Cu>Cu>Cd>Zn>Ni>Co>Mn
Humines	3-6	Cu>Ni≥Mn=Ca

Les sidérophores sont des composés à faible masse moléculaire produits par les microorganismes afin d'assimiler le fer (Fe). Toutefois, ils sont aussi capables de se lier à d'autres métaux tels que le magnésium (Mg), Mn, le chrome trivalent ( $Cr^{3+}$ ),

le gallium (Ga) et le plutonium (Pu) (Gadd, 2004) Avec Mn, le complexe aqueux implique le sidérophore desferrioxamine B qui se lie avec  $Mn^{3+}$  (Duckworth et Sposito, 2005). Cette complexation influence la spéciation aqueuse de Mn puisqu'il représente une source de  $Mn^{3+}$ , état habituellement instable en solution. Les racines produisent aussi des composés organiques, nommés exsudats, qui influencent le sol proximal. Les acides citrique, oxalique et malique représentent une catégorie d'acides de faible masse moléculaire excrétée par les racines. Ils agissent comme agent réducteur auprès des oxydes de Mn augmentant ainsi les concentrations en  $Mn^{2+}$  dissous. Toutefois, cette relation est dépendante du pH. Ce qui cause une diminution du taux de dissolution à des pH élevés (Wang et Stone, 2006; Gherardi et Rengel, 2004).

## 1.2 FACTEURS AFFECTANT LA MOBILITÉ DE MN

### 1.2.1. pH

Les facteurs qui favorisent le transfert du Mn insoluble vers des formes solubles sont principalement le pH et le potentiel oxydoréducteur. Le pH exerce son rôle à travers les processus d'adsorption, de désorption, de dissolution et de précipitation des métaux. Les minéraux argileux présents dans les sols possèdent des charges négatives qui attirent les cations à sa surface et ils y sont maintenus par des charges électrostatiques. Lorsque le pH diminue, les concentrations en hydrogène ( $H^+$ ) deviennent plus importantes dans la solution de sol, ce qui accroît la compétition pour les sites d'échange cationique. L'ion  $H^+$  possède un pouvoir d'adsorption plus fort que les autres ions monovalents ou divalents dont Mn (Tan *et al.*, 1993). Cette différence dans leur affinité pour les particules de sol entraîne le déplacement du Mn vers la solution de sol.

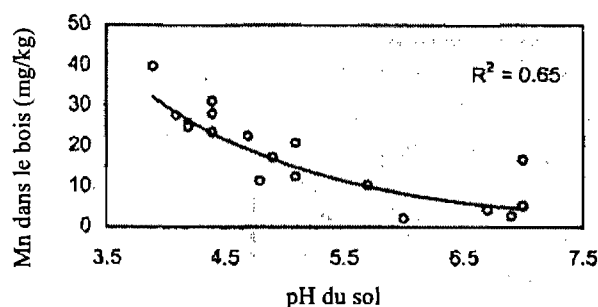
Le tableau 1.5 provient d'une étude de Sanders (1993) et porte sur la relation entre le pH, les concentrations et les formes de Mn dans la solution de sol. Tout d'abord, les concentrations en  $Mn^{2+}$  diminuent fortement suite à l'augmentation du pH d'environ deux ordres de magnitude suite à l'ajout de carbonates de calcium. De

plus, le ratio  $Mn^{2+}/Mn$  total décroît, mais la forme  $Mn^{2+}$  conserve tout de même une proportion importante.

**Tableau 1.5 :** Relation entre le pH du sol, les concentrations et les formes de manganèse dans la solution de sol. Sol incubé pendant 88 jours à la capacité au champs (Sanders, 1983)

pH du sol	Concentrations de la solution de sol	
	$\mu M Mn^{2+}$	$Mn^{2+}/Mn$ total
5,20	182	0,70
6,15	67	0,75
6,50	16	0,75
7,30	0,8	0,65

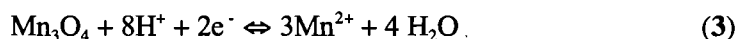
Watmough *et al* (2007) ont montré un accroissement de la mobilité et de la biodisponibilité de Mn suite à l'acidification du sol dans un écosystème forestier situé au sud de l'Ontario (Plastic Lake). Tout d'abord, les sites présentant des conditions édaphiques acides sont caractérisés par de fortes concentrations en Mn-extractible à l'eau et de faibles concentrations en Mn-extractible à l'acide. De plus, les concentrations foliaires en Mn y sont plus élevées alors que le ratio Ca : Mn diminue. La situation opposée se produit pour les sites alcalins. Une seconde étude menée par Watmough (2002) associe la hausse de l'entreposage des cations dans la biomasse et l'intensification du lessivage des nutriments aux conditions acides du sol. En effet, les concentrations en Mn dans le bois de l'érable à sucre étaient significativement corrélées ( $R^2 = 0,65$ ;  $p < 0,001$ ) à la diminution du pH (Figure 1.3).



**Figure 1.3 :** Relation entre le pH du sol et les concentrations en Mn dans le bois de l'érable à sucre (*Acer saccharum*) (Watmough, 2001)

Selon Michopoulos et Cresser (2002), la mobilité de Mn augmente suite à l'acidification des précipitations et des horizons d'un sol podzolique sous des épinettes Sitka (*Picea sitchensis*). L'amplification du lessivage de Mn dans le pluviollessivat par les précipitations acides peut être expliquée par deux mécanismes : une absorption accrue par les racines suite à l'acidification du sol, ainsi qu'une accentuation des réactions d'échange entre les ions  $H^+$  contenus dans les précipitations et Mn à la surface des aiguilles. Malgré que Mn devienne plus mobile, ces chercheurs n'ont pas noté davantage de pertes dans l'eau de drainage. La majorité du Mn était en effet retenue dans le sol, plus spécifiquement dans la litière, à une échelle de temps courte (18 octobre au 11 janvier). Bergvist (1987) a aussi étudié le cycle du Mn chez l'épinette Sitka et il a trouvé que plus de la moitié du Mn absorbé par les plantes était recyclée par la litière et le pluviollessivat. McLaughlin *et al.* (2000) ont observé des problèmes de santé chez l'érable à sucre lorsque le pH des horizons B décroît et que le contenu en aluminium (Al) disponible croît. Il a même été suggéré que les niveaux de Mn présents dans le bois de l'érable à sucre puissent être utilisés pour observer les changements historiques de pH dans le sol (Guyette *et al.*, 1992). Selon Foy (1984), Mn est probablement le second plus important facteur limitant la croissance des végétaux, après Al, dans les sols acides.

Toutefois, l'acidité diminue dans les sols présentant des mécanismes de réactions tampon. Une des réactions est la dissolution des oxydes de Mn qui représente une transition entre les mécanismes tampon associés aux échanges cationiques et ceux contrôlés par la dissolution des oxydes d'Al. L'équation 3 décrit cette réaction qui entraîne le relâchement de  $Mn^{2+}$  en solution et la consommation d'ions  $H^+$  (Augustin, 2005).



La dissolution des oxydes de Mn se produit sous une étendue de pH comprise entre 4,2 et 5 (Augustin, 2005). Sous un pH de 4,2, la dissolution des oxydes d'Al se produit et la forme ionique libre de cet élément,  $Al^{3+}$ , domine en solution et sur les sites du complexe d'échange cationique. Ainsi, la dissolution des oxydes de Mn précède une situation de stress engendrée par un excès d'acidité, de fortes



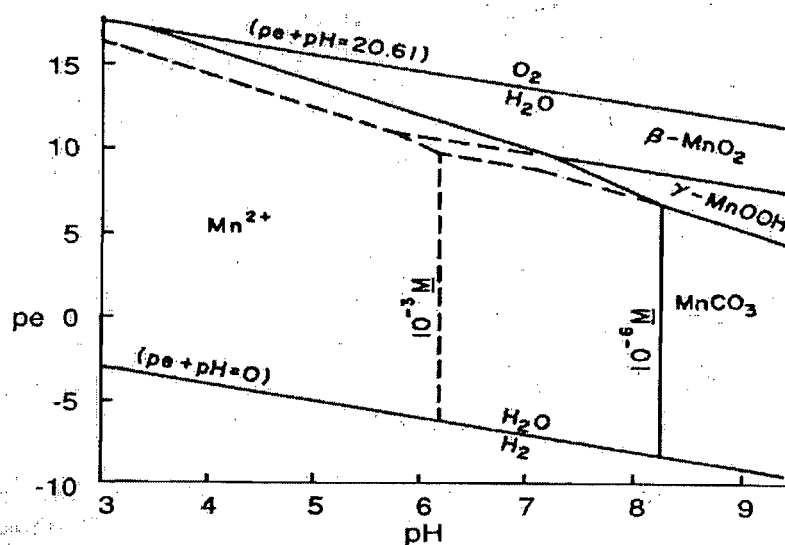
concentrations en Al et une faible disponibilité en Mn. Brault *et al.* (1994) ont constaté ces mêmes impacts à des pH plus élevés, toutefois le sol était saturé en eau d'où l'impact des conditions d'oxydo-réduction sur la mobilité de Mn.

### 1.2.2. Potentiel oxydo-réducteur

Plusieurs recherches traitent de l'effet du pH sur la mobilité des métaux, cependant moins d'études ont porté sur les effets des conditions réductrices. Pourtant, dans l'environnement, diverses situations peuvent créer des variations dans les conditions oxydo-réductrices : inondation, montée de la nappe phréatique, excès de matière organique, augmentation de l'activité biologique en lien avec une abondance en nutriments, compaction du sol ou déforestation. Tous ces phénomènes peuvent provoquer la dissolution des oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de Mn déclanchant ainsi le relâchement dans la solution de sol des métaux qui y sont liés (Davranche et Bollinger, 2000). Cependant, trois conditions environnementales sont nécessaires pour qu'il y ait le développement de conditions réductrices et de caractéristiques redoximorphiques dans le sol : 1) saturation d'une durée suffisamment longue pour développer des sols anaérobiques 2) température assez chaude et contenu en carbone organique adéquat pour l'activité microbienne qui consomme l'oxygène 3) apport en Fe et Mn dans le sol. D'Amore (2004) a observé que lors des années humides, quelques jours suffisent avant de voir l'apparition de conditions réductrices dans le sol suite à sa saturation en eau. Tandis que pour les années sèches, il faut environ deux semaines après la saturation pour que le sol à 25 cm affiche des propriétés réductrices. Le temps de décalage augmente avec la profondeur variant entre deux semaines et trois mois pour une profondeur de 50 cm et deux à quatre mois à 100 cm.

L'oxydation de la matière organique par les micro-organismes représente la principale source d'électrons dans les sols (Bartlett, 1988). Une forte présence d'électrons favorise la réduction des éléments ainsi que l'oxydation de l'hydrogène. La réduction de Mn est accomplie suite à ces réactions (équation 3). Les variables de pH et de potentiel redox sont donc intimement liées. Pour bien déterminer le statut

redox d'un sol, elles ne peuvent pas être dissociées. La figure 1.4 représente la solubilité des diverses formes de Mn pour différentes conditions de pH et pe.



**Figure 1.4 :** Diagramme de stabilité des oxydes de Mn

et des carbonates pour des valeurs de pH de 3 à 9 (Norvell, 1988)

La limite inférieure de la figure 1.4 est tracée selon les conditions favorisant la réduction de  $H_2O$  ( $pe+pH=0$ ) alors que la limite supérieure représente la limite d'oxydation ( $pe+pH=20,61$ ). Les traits pointillés délimitent la phase solide et la phase liquide de Mn pour deux niveaux de concentration ( $10^{-3}$  mole et  $10^{-6}$  mole). Ainsi, les environnements réducteurs se caractérisent par de faibles valeurs de Eh et des pH plus acides. Sous ces conditions,  $Mn^{2+}$  domine en solution. Tandis que sous des conditions oxydantes, les oxydes comme  $MnO_2$  sont favorisés. Toutefois, ce diagramme ne tient pas compte du rôle des ligands organiques qui ont aussi un impact sur la mobilité du Mn.

Deux études menées par Iu *et al.* (1981, 1982) traitent de l'influence de la saturation en eau du sol sur la spéciation des éléments traces (soluble, échangeable, complexes organiques et inorganiques). Après 16 semaines de saturation, le contenu en oxygène a diminué, mais le taux de décroissance était accéléré par l'ajout de chaux

ou de compost. Ce phénomène peut être liée à l'augmentation de l'activité microbienne stimulée par la matière organique et les pH plus alcalins. De plus, Mn est relâché des complexes organiques et des oxydes pour être transféré vers les formes solubles, échangeables et les complexes inorganiques. Cette observation a aussi été faite par Gotoh et Patrick (1972). Leurs résultats montrent davantage de Mn mobile à de faibles valeurs de Eh accompagné d'une diminution du Mn réductible. Cette mobilisation est reflétée aussi par le contenu en Mn dans les arbres qui tendent à en absorber davantage. Hoyle (1969) a en effet noté une augmentation des concentrations de Mn dans les feuilles du bouleau jaune (*Betula alleghaniensis*) sur des sites faiblement drainés.

Lors de la réaération du sol, les oxydes amorphes produits suite à l'inondation se cristallisent. À ce stade, les métaux adsorbés peuvent être incorporés à la structure cristalline ou expulsés sous une forme biodisponible. S'il est retenu dans l'oxyde, il peut être relâché lors d'une nouvelle inondation. Ce qui explique en partie l'augmentation des métaux dans les plantes sujettes à des cycles inondation/drainage. La position topographique joue aussi un rôle dans la création de conditions réductrices pour le Mn. En effet, la topographie peut affecter les patrons de l'écoulement de l'eau dans le sol et fortement influencer le mouvement et la distribution de Mn. L'eau tend à converger et à s'accumuler en bas de pente y favorisant la création de conditions réductrices. Mn est souvent présent en fortes concentrations dans le sol à ces endroits (Cassel *et al.*, 2002; Tsui *et al.*, 2004).

### 1.2.3. Composantes organiques du sol

Les plus importants mécanismes affectant la mobilité des métaux sont ceux concernant leur adsorption de la phase liquide à solide. La plupart des métaux possèdent une charge positive dans la solution de sol et leur adsorption dépend de la quantité de charges négatives présentes à la surface des composantes du sol. La forte capacité d'échange cationique que possède, par exemple, la matière organique (150-300 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>) favorise la rétention de métaux à sa surface (Alloway, 1995). Ainsi, Brault *et al* (1994) ont observé des concentrations en Mn échangeable

significativement plus importantes dans un sol organique comparativement à un sol sablonneux. Ils expliquent cette différence par une capacité d'échange cationique élevée.

Suite à l'ajout de matière organique dans un sol, la spéciation du Mn se trouve affectée. Un transfert des formes moins solubles (carbonate et oxyde) vers des formes plus disponibles (échangeable et soluble) s'effectue (Kashem et Singh, 2001; Shuman, 1988). La production d'électrons suite à la décomposition de la matière organique engendre la réduction de Mn favorisant ainsi les formes plus mobiles. Para *et al.* (1996) ont étudié l'impact d'un feu de forêt sur la spéciation de Mn. La cendre incorporée enrichit le sol de différents éléments chimiques dont Mn. Les résultats montrent un accroissement du contenu total en Mn pour le sol affecté par le feu en comparaison avec le contrôle (+8,1 à +482,5 ppm), autant pour les horizons organiques que minéraux. En surface, l'accumulation est due au dépôt de la cendre provenant de la végétation. Le Mn est en effet reconnu pour être un élément qui s'accumule dans la végétation surtout dans les feuilles (Duchaufour, 1984). En profondeur, l'apport de Mn peut être lié au transport de complexes organométalliques puisque cette fraction tend à s'accroître suite au feu. Une autre étude menée par Graham *et al.* (2002) fait état de la complexation de  $Mn^{2+}$  avec des substances humiques suivi de son déplacement vers le bas du profil. Ce processus de mobilisation par la matière organique peut causer le lessivage de Mn créant ainsi des problèmes de nutrition.

L'application de matière organique au sol accroît aussi le nombre de microorganismes (Alloway, 1995). Cet accroissement peut avoir un impact sur la mobilisation/immobilisation du Mn puisque les microorganismes agissent sur les processus d'oxydoréduction. Ces transferts d'électrons apportent l'énergie nécessaire pour leurs fonctions métaboliques et leur croissance. Selon le type de microorganismes, certains engendrent une réaction d'oxydation alors que d'autres réduisent le Mn (Tableau 1.6). L'oxydation abiotique du  $Mn^{2+}$  est considérée comme étant un processus très lent, suffisamment pour que l'oxydation microbienne domine dans les environnements neutres ou légèrement acides. Cependant, la réduction abiotique est contrôlée par une variété de facteurs tels que le pH, Eh, la présence de

matière organique, et le type d'oxydes. Conséquemment, la réduction abiotique peut être égale ou excéder la réduction microbienne rendant difficile la distinction entre les processus (Ghiorse, 1988a).

**Tableau 1.6 :** Types de bactéries affectant l'oxydoréduction de Mn (d'après Ghiorse, 1988b)

Réduction	Oxydation
<i>Bacillus, Pseudomonas, Clostridium, Micrococcus, Arthrobacter, Acinetobacter</i>	<i>Arthrobacter, Bacillus, Pseudomonas, Hyphomicrobium, Corynebacterium, Proteus, Flavobacterium, Enterobacter, Citrobacter, Streptomyces spp., Gaeumannomyces graminis</i>

Dans un endroit bien oxygéné, les microorganismes utilisent l'oxygène comme accepteur d'électrons. Lorsque les concentrations d'oxygène diminuent dans le sol, par exemple suite à une saturation en eau prolongée, les bactéries utiliseront d'autres accepteurs d'électrons que l'oxygène, dont Mn, afin d'obtenir l'énergie nécessaire à leur survie. Au tableau 1.7, les accepteurs d'électrons sont présentés en ordre d'efficacité énergétique. Cet ordre correspond aussi à la séquence de leur utilisation en tant qu'agent réducteur par les micro-organismes.

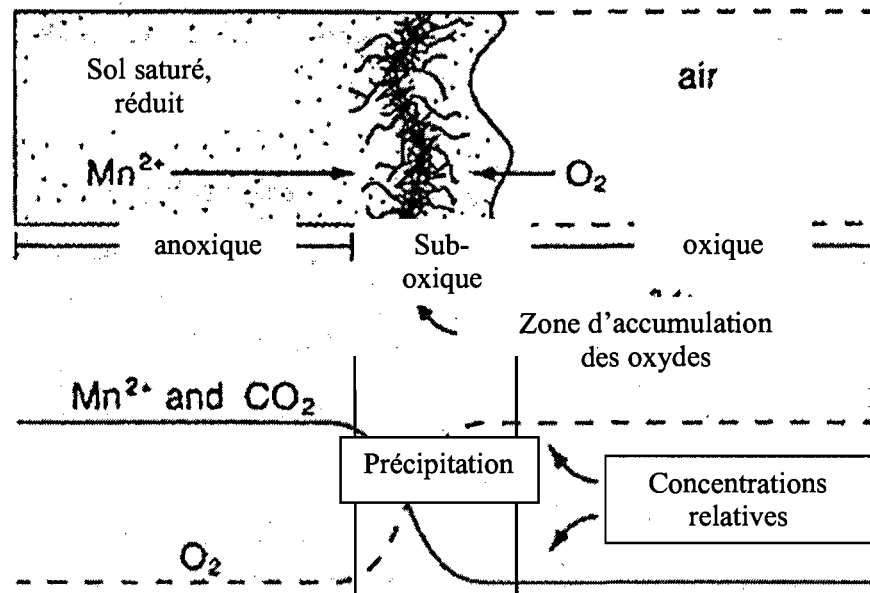
**Tableau 1.7 :** Accepteurs d'électrons (Takai et Kamura, 1966)

Processus microbien	Accepteur d'électrons	Produits de réaction
Respiration aérobie	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>
Dénitrification	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; N <sub>2</sub> O; N <sub>2</sub>
Fermentation	Carbone organique	Acides organiques, H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
Acétogénèse	CO <sub>2</sub> ; HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COOH
Réduction des métaux	Mn <sup>4+</sup> ; Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup> ; Fe <sup>2+</sup>
Sulfatoréduction	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>
Méthanogénèse	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; H <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub> ; CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>4</sub>

La réduction des formes solides de Mn provient de divers mécanismes indirectement liés aux microorganismes. Le plus commun dans le sol demeure la production de métabolites acides et réducteurs (Ghiorse, 1988b). Une recherche

menée par Acharya *et al.* (2003) a pour objectif de tester le pouvoir de réduction de différents acides organiques (oxalique, citrique et sulfurique) sécrétées par un champignon (*Penicillium citrinum*). Les résultats attribuent à cet organisme un important pouvoir de dissolution puisque 68,3% des concrétions de Mn étaient dissoutes après 45 jours d'incubation. Peu d'études traitent de la réduction provenant uniquement des bactéries à cause de la difficulté d'isoler cette composante des autres phénomènes de réduction. L'oxydation de Mn par les microorganismes est davantage documentée (e.g. O'reilly et Hochella, 2003; Neaman *et al.*, 2004; Tebo *et al.*, 2004; Negra *et al.*, 2005; Thompson *et al.*, 2005;).

Les cycles d'oxydoréduction sont généralement reliés aux fluctuations saisonnières des conditions d'humidité. Tebo *et al* (2004), suggèrent que la plupart des oxydes de Mn sont d'origine biologique, ils proposent l'utilisation du terme biooxyde. Effectivement,  $Mn^{2+}$  requiert un pH > 8 pour s'autoxyder et précipiter suite à son exposition à l'oxygène (Norvell, 1988). Le transfert de  $Mn^{2+}$  soluble en  $Mn^{3+/4+}$  procure de l'énergie aux bactéries en plus d'immobiliser certains métaux toxiques liés aux oxydes de Mn. La formation de ce précipité crée aussi un réservoir de micronutriments et d'accepteurs d'électrons pouvant être utilisé plus tard sous des conditions anaérobiques. Les microorganismes agissent comme déclencheur de la réaction d'oxydation via des processus directs (production de polysaccharides et de protéines qui catalysent la réaction) et indirects (modification du pH et/ou des conditions redox, relâchement de produits métaboliques oxydant Mn) (Tebo *et al.*, 2004). Thompson *et al.* (2005) ont observé que les oxydes de Mn s'accumulent dans des zones de transition oxique/anoxique. Les deux explications qu'ils apportent sont : 1) la zone d'oxydation de Mn affiche un taux d'oxygène suffisant pour permettre l'activité d'enzymes telles que les oxydases multicuivres qui catalysent le transfert d'électrons de  $Mn^{2+}$  à  $O_2$  et 2) la respiration microbienne dans cette zone, ayant peu d'oxygène, entraîne la création de radicaux  $OH^\cdot$  et  $HO_2^\cdot$  qui oxydent  $Mn^{2+}$  (Figure 1.5). Cette seconde explication est favorisée par Thompson *et al.* (2005) quoique aucune expérimentation n'a été faite pour la prouver.



**Figure 1.5 :** Interface entre le sol saturé et le sol oxygéné qui résulte en une zone d'accumulation des oxydes de Mn (Thompson, *et al.*, 2005)

Le sol subissant l'influence des racines de la végétation présente aussi un tel gradient dans ses propriétés physico-chimiques, ce qui a un impact sur la mobilité du Mn.

#### 1.2.4. La rhizosphère

Tout d'abord, la rhizosphère se définit comme l'étroite zone de sol sujette à l'influence des racines vivantes tel que le lessivage ou l'exsudation de substances (Curl et Truelove, 1986). Gobran *et al.* (1998) ont étudié les processus rhizosphériques dans les écosystèmes forestiers. Une de leurs observations est la diminution du contenu en minéraux altérables concomitante à la présence plus marquée des oxydes de Fe/Al près des racines. L'accentuation de l'altération dans la rhizosphère est liée à une série de processus acidifiant comme l'expulsion d'ions  $H^+$ , de  $CO_2$  et d'acides organiques. La respiration, induite par l'activité biologique de la végétation et des microorganismes, rejette une grande quantité de  $CO_2$ . Le  $CO_2$  réagit avec l'eau, ce qui entraîne la formation de l'acide carbonique ( $H_2CO_3$ ).

Subséquentement, cet acide peut se dissocier et libérer des ions  $H^+$  (Van Miegroet et Cole, 1985).

Lors de sa croissance, la végétation assimile des éléments nutritifs essentiels à son développement. Cette absorption engendre un déséquilibre dans la charge électrostatique de la solution de sol. De ce fait, la consommation de cations par les végétaux et les microorganismes est accompagnée de l'expulsion par les racines d'un ion  $H^+$  vers la solution de sol (équation 4) (Van Breemen *et al.*, 1983):



L'organisme est représenté par R où l'élément nutritif ( $M^+$ ) est remplacé par un ion  $H^+$ .  $R_{OH}$  et  $R_{OM}$  signifient respectivement le lien entre l'oxygène et l'hydrogène puis entre l'oxygène et l'élément nutritif. L'acidification de la rhizosphère induite par ce processus a des répercussions sur la solubilité de Mn. Linehan *et al.* (1985) ont montré que la mobilisation de Mn était accrue suite à l'acidification de la rhizosphère, elle même consécutive à l'absorption de nutriments chez des pousses d'orge (Tableau 1.8). Toutefois, ils ont aussi rapporté que l'absorption de cations n'était pas le seul mécanisme impliqué dans la solubilisation de Mn, mais c'était plutôt une combinaison de facteurs qui était à l'origine de cette réaction. La sécrétion ou l'exsudation de ligands organiques par les racines des plantes ainsi que les microorganismes dans la rhizosphère peuvent complexer Mn et le rendre plus mobile. L'acidification a également eu comme impact d'améliorer l'efficacité des exsudats racinaires à dissoudre les oxydes de Mn (Tableau 1.8)

**Tableau 1.8 :** Effet du pH sur le contenu en Mn de la matrice et de la rhizosphère ainsi que la dissolution de  $MnO_2$  par les exsudats racinaires (Godo et Reisenauer, 1980)

pH	Mn échangeable ( $mg\ kg^{-1}$ de sol)		Dissolution de $MnO_2$ par les exsudats racinaires ( $mg\ L^{-1}$ d'exsudat)
	Matrice	Rhizosphère	
6,0	4	6	0,5
5,5	6	7	1,5
5,0	8	12	6,0

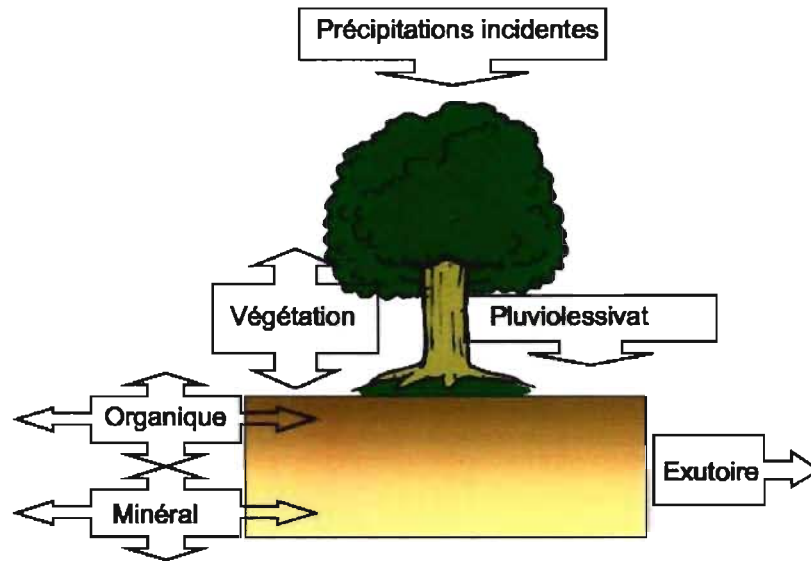
Les exsudats racinaires, comme les acides organiques, les acides aminés, les phytosidérophores et les acides phénoliques, peuvent former de puissants complexes



ou chélates avec les métaux. Merckx *et al.* (1986) ont observé une augmentation de 5,7% du Mn complexé aux exsudats racinaires après six semaines de croissance du maïs. Cette complexation affecte la spéciation des métaux dans la solution de sol de la rhizosphère ainsi que leur mobilisation. Une étude, réalisée par Courchesne *et al.* (2001), sur la spéciation des métaux dans la rhizosphère de sols forestiers, établit la distribution de Mn sous les formes échangeable, complexé à la matière organique et aux oxydes. Tout d'abord, les horizons minéraux des sept podzols forestiers se caractérisent par un enrichissement en matière organique et un pH plus acide dans la rhizosphère que la matrice. Dans la matrice, Mn se trouve surtout complexé inorganiquement ( $19,51 \text{ mg kg}^{-1}$ ) alors que les complexes organiques et le Mn échangeable représentent une plus faible proportion ( $1,43$  et  $0,67 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Dans la rhizosphère, la forme échangeable ( $2,63 \text{ mg kg}^{-1}$ ) s'accroît significativement ainsi que la complexation aux composés organiques ( $4,71 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Les propriétés distinctes de la rhizosphère agissent sur la disponibilité de Mn en favorisant les espèces aisément solubles. Les phytosidérophores sont aussi de puissants agents de complexation relâchés par les herbacés lorsque Fe est déficient. Selon Treeby *et al.* (1989), Mn est davantage absorbé par l'orge en réponse à un relâchement accru de phytosidérophores. Ce fait témoigne de l'accroissement de la biodisponibilité de Mn dans la rhizosphère suite à la production d'exsudats. Le transfert de Mn du sol à la végétation suite à l'absorption racinaire est un important flux dans le cycle biogéochimique.

### 1.3 : LA BIOGÉOCHIMIE DU MN DANS LES ÉCOSYSTÈMES FORESTIERS

Le modèle conceptuel du cycle biogéochimique permet de comprendre les échanges s'opérant entre les diverses composantes d'un écosystème (Figure 1.6).



**Figure 1.6 :** Flux et réservoirs du cycle biogéochimique

Les précipitations incidentes ainsi que l'altération du matériel parental représentent les flux intrants au système tandis que l'écoulement à l'exutoire comprend les flux extrants. En l'absence d'érosion éolienne, le matériel parental est un important réservoir d'éléments pour l'écosystème selon sa composition. La végétation et le sol entreposent aussi de la matière et des éléments. Des flux s'opèrent entre ces composantes grâce au pluiolessivat et à la circulation de la solution de sol. Aussi, la chute de litière organique ajoute directement des éléments au sol suite à sa décomposition par les microorganismes vivants.

Le bassin versant est une unité géographique utile pour quantifier ces flux d'échanges entre les réservoirs d'un écosystème. En effet, son territoire étant délimité par une ligne de partage des eaux, l'eau déposée dans le bassin se dirige en principe vers un exutoire unique. Pour que cet énoncé se vérifie, le bassin doit reposer sur un

substrat imperméable afin qu'il n'y ait pas de pertes ou d'apports par les eaux souterraines. Il devient alors possible de dresser un bilan du cycle de la matière ajoutée au système et de celle qui en ressort pour définir s'il y a un gain ou une perte d'éléments. Les changements dans la topographie influencent aussi les processus d'écoulement de l'eau et d'accumulation de matière. L'écoulement entraîne des variations spatiales des concentrations d'éléments chimiques dans le sol et dans la solution de sol.

### 1.3.1. Précipitations incidentes

Les précipitations incidentes se font sous la forme de neige, de pluie, de particules ou de gaz. Leur mesure est très importante dans l'évaluation du cycle biogéochimique puisqu'elles représentent un intrant direct de matière (Likens et Bormann, 1995). Les cycles biogéochimiques des régions humides sont intimement liés au cycle hydrologique (Likens et Bormann, 1995). Le dynamisme des échanges de matière ainsi que les concentrations d'éléments chimiques sont influencées par la quantité d'eau entrant dans le système. La variabilité temporelle des précipitations engendre ainsi des séquences plus ou moins intenses de lessivage et des fluctuations des conditions d'humidité du sol pendant l'année.

Les flux en Mn mesurés par Bergvist (1986) dans les précipitations sont très peu élevés ( $0,009 \text{ g m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ ) dont  $0,002 \text{ g m}^{-2} \text{ an}^{-1}$  proviennent des dépôts humides et  $0,007 \text{ g m}^{-2} \text{ an}^{-1}$  des dépôts secs. Les sites étudiés étaient localisés dans un secteur n'ayant aucune source importante de polluants atmosphériques à l'intérieur d'un rayon de 50 km. De leur côté, Watmough *et al.* (2007) ont mesuré des flux similaires en Mn dans les précipitations ( $0,0062 \text{ mg m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ ) dans un écosystème forestier situé au sud de l'Ontario (Plastic Lake). Pour leur part, Heinrich et Mayer (1980) ont aussi enregistré de faibles flux dans les précipitations ( $0,037 \text{ g m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ ). Toutefois, cette mesure ne comprend que les dépôts humides. Comme l'expérience de Bergvist montre que ceux-ci semblent moins contribuer que les dépôts secs, l'importance des précipitations humides est peut-être sous-estimée.

Le niveau de pluviosité des sites peut affecter le contenu en Mn dans le sol.

Teutsch *et al.* (1999) ont choisi neuf sites à Hawaï ayant des niveaux de précipitations différents. Pour l'intervalle de 160 à 570 mm an<sup>-1</sup>, aucune accumulation ou perte de Mn dans le sol n'est notée. De 930 à 1380 mm an<sup>-1</sup>, les sites sont enrichis en Mn (14-49%). Dans le site le plus pluvieux (2500 mm an<sup>-1</sup>), il s'effectue un fort transport de Mn et 74% du contenu est perdu. Les fortes pluies sont aussi associées à une diminution du rapport  $Mn_{labile} / Mn_{total}$  qui peut être due au fait que les formes plus mobiles (e.g. échangeables) décroissent plus rapidement dans le sol que les formes les plus stables (e.g. oxydes et silicates).

### 1.3.2. Pluviolessivat

La végétation joue un rôle important dans le cycle biogéochimique des éléments. Tout d'abord, elle altère les conditions hydrologiques en favorisant l'infiltration de l'eau dans le sol, en accentuant l'évapotranspiration et en tamponnant la température en surface. La litière détermine la quantité de nutriments recyclés, la composition des horizons organiques et la disponibilité des nutriments. De plus, la canopée ainsi que l'écorce altèrent la composition chimique des précipitations (Prescott, 2002).

Le pluviolessivat est constitué de l'eau qui a ruisselé à travers la canopée. Au contact de la végétation, la composition chimique de l'eau est modifiée suite à des échanges entre les éléments présents dans les tissus végétaux ou sur le feuillage avec ceux contenus dans l'eau des précipitations (Schlesinger, 1991). Ainsi, l'interception des précipitations par la canopée affecte la chimie du cycle de quatre façons : 1) les feuilles absorbent les éléments contenus dans les précipitations 2) les nutriments à la surface des feuilles précipitent suite à l'évaporation 3) les feuilles libèrent du Mn ou 4) l'eau dissout les particules sèches présentes à la surface des tissus. De plus, une partie de l'eau des précipitations ruisselle sur le tronc. Les concentrations en nutriments s'accroissent alors au contact de l'écorce à cause du lessivage des éléments présents en surface. Néanmoins, plus d'eau atteint le sol sous la forme de pluviolessivat. Annuellement, le pluviolessivat compte pour 90% des nutriments lessivés de la végétation (Gersper et Holowaychuk, 1971).

Mecklenburg et Tukey (1964) tout comme Attiwill (1966) ont montré que le lessivage de nutriments est inversement relié à l'intensité de la pluie. Le temps de résidence de l'eau à la surface de la végétation semble en être la cause ainsi que l'effet de lavage des surfaces. Lors de faibles pluies, l'eau demeure en contact plus longtemps à la surface des feuilles et du tronc, ce qui permet plus de réactions d'échanges. Attiwill (1966) a aussi remarqué que lors des premières heures de précipitations, davantage de nutriments sont lessivés. Ce fait est d'autant plus marqué lorsque la pluie est précédée d'une période sèche. Selon Geiger (1965), environ 1 à 3 mm de précipitations sont nécessaires pour mouiller la canopée lors de conditions sèches antécédentes. Cette période d'humidification prolonge le contact entre l'eau et la végétation, ce qui favorise les échanges d'éléments. Après que la canopée soit devenue suffisamment saturée, la pluie s'écoule sur le tronc ou atteint le sol sous forme de pluviollessivat. L'écoulement sur le tronc est souvent plus enrichi chimiquement que le pluviollessivat malgré que les concentrations dans les tissus soient 12 à 20 fois plus élevées dans les feuilles (Gosz *et al.*, 1973). Le temps de résidence prolongé ainsi que la facilité de lessivage des tissus de l'écorce contribuent à accentuer cet enrichissement (Foster et Nicolson, 1988). Les résultats de Levia et Herwitz (2000) montrent que le lessivage des nutriments du tronc d'espèces d'arbres décidus est plus intense pendant les précipitations hivernales composées de neige et de pluie. La viscosité cinétique de l'eau et la tension de surface s'accroissent, ce qui intensifie le temps de contact entre l'eau et la végétation.

Le transfert de Mn à la végétation est une importante composante de son cycle. Suite à son absorption par les racines, environ la moitié du Mn est accumulée de façon permanente dans la biomasse tandis que l'autre moitié est lessivée de la canopée (Bergvist, 1986). Une autre source de Mn pour la végétation est dérivée des précipitations sèches qui se déposent à la surface de la canopée. Aussi, l'ion  $Mn^{2+}$  est particulièrement mobile dans les tissus des plantes et est aisément lessivé des feuilles et de l'écorce (Hauck et Paul, 2005). Par la suite, Mn peut être réadsorbé par la canopée ou atteindre le sol suite à l'écoulement du pluviollessivat.

Watmough *et al.* (2007) ont noté des flux en Mn atteignant  $0,092 \text{ g m}^{-2} \text{ an}^{-1}$  dans le pluviollessivat d'une forêt dans le sud de l'Ontario (Plastic Lake) avec des

précipitations de  $0,006 \text{ g m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ . Le même scénario a lieu dans la recherche de Bergvist (1987) qui a aussi mesuré les flux en Mn dans deux forêts de Suède composées surtout de *Picea abies* et de *Pinus sylvestris*. Le pluviollessivat affichait constamment des niveaux beaucoup plus élevés de Mn ( $0,09 \text{ g m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ ) que les précipitations ( $0,009 \text{ g m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ ). Un enrichissement en ion  $\text{H}^+$  avait aussi lieu dans le pluviollessivat qui affichait les valeurs de pH les plus acides de tout l'écosystème (3,68 à 3,96). Ces faits illustrent l'importance de l'impact que peut avoir la végétation sur la biogéochimie de l'écosystème. Cependant, cette influence varie selon les espèces végétales. Tout d'abord, Mn tend à s'accumuler et à atteindre ses plus hauts niveaux de concentrations dans les feuilles d'espèces décidues (Gosz, 1973). Le bouleau jaune (*Betula alleghaniensis*) est connu pour avoir de fortes concentrations foliaires en Mn atteignant de 2100 à 4500 ppm (Hoyle, 1979). Toutefois, de forts niveaux de Mn sont aussi communs au nord-est des Etats-Unis chez les érables à sucre (*Acer saccharum*) croissant sur des podzols acides (3000 à 5000 ppm) (Schier et McQuattie, 2000; Hoyle, 1972).

La saison semble aussi avoir un impact sur le cycle biogéochimique de Mn. Hoyle (1969) ainsi que Cheng (2000) rapportent un accroissement des concentrations foliaires de Mn au cours de la période de croissance jusqu'à la sénescence pour l'érable à sucre et le bouleau jaune dans le nord-est des Etats-Unis. Le même comportement est observé dans les branches de ces espèces. Gosz *et al.* (1973) ont noté une augmentation du Mn dans les branches mortes comparativement aux branches vivantes. Une différence entre la saison de croissance et de dormance a également été observée par Foster et Nicolson (1986). Les concentrations en Mn ont doublé dans le pluviollessivat lors de la période de croissance ( $32 \mu\text{g L}^{-1}$  à  $60 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Toutefois, un rapport inverse se produit pour l'écoulement sur le tronc ( $152 \mu\text{g L}^{-1}$  à  $69 \mu\text{g L}^{-1}$ ). L'absence de feuilles dans les arbres explique la faible contribution du pluviollessivat lors de la période de dormance d'où l'importance que prend le lessivage des branches et de l'écorce pendant cette saison.

### 1.3.3. Solution de sol

#### 1.3.3.1 Horizons organiques

Les horizons organiques des sols forestiers acides comme les podzols sont composés de matière organique présentant des niveaux de décomposition variés. En surface, la provenance du matériel organique est facilement identifiable (horizon L), cependant il devient de plus en plus difficile de faire cette distinction à mesure que la profondeur croît (horizons F et H). L'abondance et la nature de la matière organique influencent les propriétés physiques et chimiques du sol. Physiquement, la matière organique favorise la formation de la structure du sol en se liant aux diverses particules sous forme d'agrégats. De plus, elle accroît la capacité de rétention de l'eau et conséquemment la mise en solution d'ions. Chimiquement, la matière organique possède une très forte capacité d'échange cationique qui représente de 30 à 90 % de la capacité d'échange cationique totale d'un sol (Brady, 1974). Ainsi, une proportion très importante des cations dans le sol est retenue par la matière organique.

Dans les horizons organiques, il y a deux intrants directs de nutriments : 1) les dépôts atmosphériques et 2) la décomposition de la matière organique tant la litière aérienne que souterraine (Heinrichs et Mayer, 1980). Lorsque ces éléments sont mis en solution dans les horizons organiques, ils peuvent être absorbés par les organismes vivants ou lessivés du système. Bergvist (1986) a observé un accroissement du lessivage de Mn ainsi qu'une diminution du taux de décomposition de la litière lorsque l'acidité de la solution de sol s'accroît. Cependant, les horizons organiques des sols forestiers possèdent une plus grande densité de racines que les horizons minéraux situés plus en profondeur. Ceci permet aux arbres de recycler les nutriments en solution dans la litière. Suite à une expérience utilisant  $^{54}\text{Mn}$  comme traceur dans la litière d'épinettes Sitka (*Picea sitchensis*), Michopoulos et Cresser (2002; 1996) ont observé que la plupart du Mn, provenant de la décomposition de la litière, était absorbée par les racines. Cette absorption est accrue suite à une intensification de l'acidité de la solution et a pour effet de minimiser le lessivage en profondeur de Mn ainsi que les pertes de ce nutriment. Le pH plus élevé dans l'horizon B sous-jacent favorise aussi la rétention du Mn lessivé par les processus d'adsorption.

Foster et Nicolson (1986) ont enregistré des concentrations dans les horizons organiques atteignant  $181 \pm 56 \mu\text{g L}^{-1}$  dans une forêt d'érables à sucre et de bouleaux jaunes sur un podzol acide. De plus, ils ont trouvé que 90 à 99% du Mn lessivé de la zone racinaire était retenu dans le bassin versant et n'atteignait pas le cours d'eau. Récemment, une baisse de plus de 50 % de la réserve en Mn échangeable des horizons FH et B du bassin versant de l'Hermine a été mesurée pour la période 1994 à 2002 (Courchesne *et al.*, 2005). Considérant le fait que Mn est un nutriment essentiel pour la photosynthèse des plantes, ce changement drastique dans la réserve de Mn disponible peut avoir des conséquences majeures sur la santé de l'écosystème forestier.

#### 1.3.3.2 Les horizons minéraux

Les horizons minéraux sont constitués principalement de matière inorganique héritée du matériel parental ou provenant de son altération. Les horizons minéraux agissent comme réservoir pour les métaux traces par le biais de processus d'adsorption/précipitation ou comme source lors des réactions de dissolution/désorption. Dans la solution de sol, les horizons minéraux contiennent peu de nutriments car la majorité a été absorbée par les organismes vivants ou demeure adsorbée sur les particules de sol (Alloway, 1995). Lors d'études menées par Watmough *et al.* (1999 et 2007), les horizons minéraux affichaient des concentrations en Mn entre 20 et  $94 \mu\text{g L}^{-1}$  dans un bassin versant forestier ontarien. Du côté de Foster et Nicolson (1986), ils obtiennent des concentrations en Mn similaires ( $84 \pm 48 \mu\text{g L}^{-1}$ ) dans les horizons minéraux forestiers aussi situés en Ontario. En comparaison aux horizons organiques ( $181 \pm 56 \mu\text{g L}^{-1}$ ), il y a effectivement moins de Mn qui demeurent en solution dans cette partie du profil.

Driscoll *et al.* (1988) statuent que les apports atmosphériques en Mn sont moins importants que ceux provenant de la désorption dans les horizons minéraux. De plus, la position topographique semble influencer les concentrations dans le sol avec leur diminution aux plus basses altitudes. L'épaississement du profil de sol ainsi que des valeurs de pH plus élevées peuvent expliquer cette relation. À l'échelle du profil de sol, les concentrations en Mn dissous diminuent en profondeur indiquant



l'absorption par les végétaux dans les horizons supérieurs et/ou de pertes dues à la percolation en profondeur. De plus, les conditions oxydoréductrices varient avec la profondeur en raison de la montée de la nappe phréatique et de l'évapotranspiration (Heinrich et Mayer, 1980).

La saison a une influence dans les horizons minéraux. En effet, dans un podzol d'un bassin versant forestier, la fraction occupée par Mn sur le complexe d'échanges dans les horizons minéraux diminue de 1% durant la saison de croissance. Simultanément, Al accroît sa présence de 7 à 10% (Courchesne *et al.*, 2005). À cette période, la végétation absorbe davantage de cations nutritifs, comme Mn, pour assurer sa croissance, ce qui résulte en un relâchement plus prononcé d'ions  $H^+$  (équation 4). L'accroissement de l'acidité favorise ensuite la dissolution des minéraux secondaires riches en Al. La compétition pour les sites d'échanges favorise Al qui remplace ainsi des cations tels que Mn. En saison de dormance, le phénomène inverse se produit puisque les processus d'acidification sont moins intenses.

#### 1.3.4. Le ruisseau

Le ruisseau est un indicateur des extrants de tout le bassin versant. Sa composition reflète l'ensemble des processus chimiques ayant cours dans l'écosystème. Les principales composantes du cycle hydrologique sont les précipitations, le ruissellement et l'évapotranspiration (Figure 1.7).

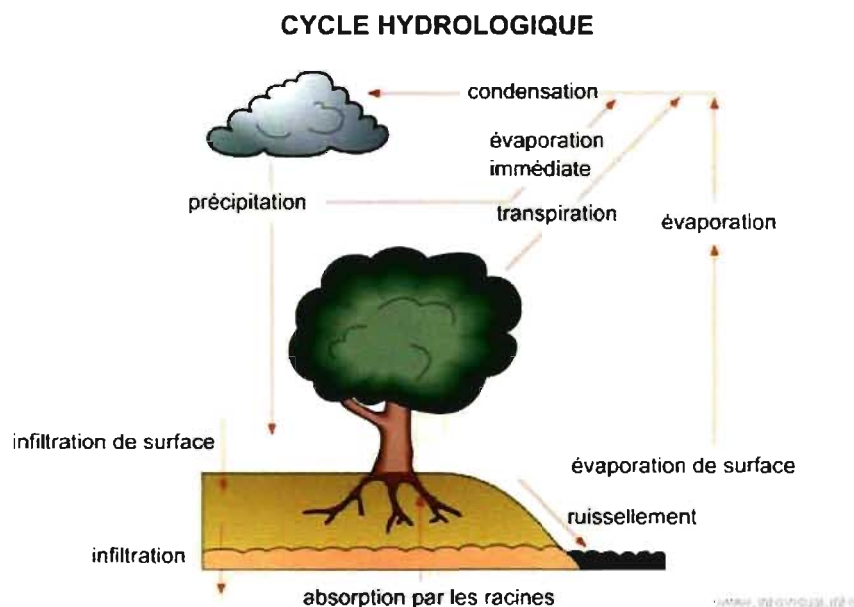


Figure 1.7 : Le cycle hydrologique (Dictionnaire visuel, 2008)

Les précipitations ou le pluviométrique qui atteignent le sol sont entièrement ou partiellement incorporés au sol. Suite à son l'infiltration, la solution peut s'évaporer, être retenue dans le sol, percoler vers la nappe phréatique ou ruisseler latéralement dans les horizons de sol. Lorsque le sol est saturé, l'eau demeure en surface et s'écoule vers l'exutoire. Les concentrations en Mn enregistrées à l'exutoire des bassins sont faibles (Tableau 1.9) en comparaison au contenu dans les horizons du sol, sauf lors d'événements de crue importante (Neal *et al.*, 1990). En effet, une relation existe entre le débit du ruisseau et les concentrations des éléments chimiques. À de faibles débits, l'eau du ruisseau provient essentiellement de la nappe souterraine. Donc, les valeurs enregistrées représentent surtout les produits de l'altération du matériel parental constituant le bassin versant. Suite à la montée de la nappe phréatique, le ruissellement à travers les horizons de sol contribue davantage au débit à l'exutoire (Neal *et al.*, 1990). Des changements significatifs dans le débit et la composition chimique de l'eau peuvent alors se produire en une heure ou en quelques minutes surtout dans les petits bassins.

**Tableau 1.9:** Concentrations en Mn enregistrées à l'exutoire de divers écosystèmes forestiers

Sites d'étude	Concentrations en Mn (mg L <sup>-1</sup> )	Références
How Stean catchment, North Yorkshire, UK	0,009 à 0,528	Heal <i>et al.</i> (2002)
Värsjö	0,12	Bergvist (1987)
Gardsjön	0,06	
Sud de la Suède		
Plastic Lake	0,048	Watmough <i>et al.</i> (2007)
Centre de l'Ontario, Canada		
Hubbard Brook, New Hampshire, USA	0,060 à 0,126	Driscoll <i>et al.</i> (1988)

Neal *et al.* (1996) ont échantillonné les concentrations en Mn à l'exutoire d'un bassin versant forestier. La corrélation avec le débit s'est avérée significative surtout à de faibles débits. Sous des conditions sèches, moins de Mn est mobilisé, il a plutôt tendance à précipiter dans le profil de sol. Aucun cycle saisonnier ne semble apparent. Cependant, les concentrations maximales en Mn sont rencontrées à l'automne pendant un événement hydrologique (Durand *et al.*, 1994). Les fortes pluies entraînent alors la dilution des sources d'eau souterraine favorisant davantage les apports plus acides et riches en Mn des horizons organiques (Abesser *et al.*, 2006).

Durand *et al.* (1994) ont aussi enregistré des concentrations élevées en Mn dans le ruissellement lorsque le niveau d'humidité est faible. Les conditions antécédentes d'humidité sont de plus en plus reconnues comme jouant un rôle important dans la composition chimique de l'eau de surface. Lors de périodes sèches prolongées, les produits de la décomposition de la matière organique s'accumulent dans les sols. Les précipitations subséquentes entraînent la mobilisation de ces composés (Biron *et al.*, 1999). Abesser *et al.* (2006) jugent également que les conditions antécédentes d'humidité influencent la chimie des cours d'eau. Leurs résultats, provenant d'un bassin versant situé dans le sud de l'Angleterre, indiquent entre autres une augmentation de la contribution de la solution de sol lors de faibles débits. L'hydrophobicité est un facteur explicatif de ce comportement puisqu'elle

limite l'infiltration de l'eau dans le sol pendant les événements succédant à des périodes sèches et engendre un ruissellement rapide en surface jusqu'au cours d'eau. Elle se définit comme la propriété du matériel à repousser l'eau et à en limiter son absorption ou son infiltration suite à l'enrobage de particules minérales par des substances organiques (Biron *et al.*, 1999).

La zone hyporhéique est un endroit situé sous le cours d'eau où s'effectue le mélange de l'eau de surface, sub-surface et souterraine. De plus, cette zone est le siège de diverses réactions géochimiques et microbiologiques dues au contact avec la surface des sédiments (Harvey et Fuller, 1998). Tout d'abord, l'advection d'oxygène dissous dans la zone hyporhéique, provenant du cours d'eau, stimule l'activité microbienne dont les bactéries oxydant Mn (Rutherford *et al.*, 1995). Effectivement, Mn a tendance à précipiter à cet endroit suite à son oxydation, catalysée par les processus microbiens. Toutefois, l'oxydation de Mn dans la zone hyporhéique peut être inhibée par la formation de complexes humiques (Graham *et al.*, 2002).  $Mn^{2+}$  est aussi adsorbé sur les sédiments du lit. Par exemple, environ 20% du Mn dissous était prélevé de l'eau de drainage par la zone hyporhéique au cours d'une année dans un bassin en Arizona où s'effectue l'extraction du cuivre (Harvey et Fuller, 1998).

## **2. PROBLÉMATIQUE ET MÉTHODOLOGIE**

Tout compte fait, les propriétés et les mécanismes influençant la mobilité et la réactivité du Mn dans les sols sont documentés. En particulier, le potentiel oxydo-réducteur, la présence de matière organique et le pH du sol semblent être les principales variables régissant le comportement et la spéciation de cet élément. Cependant, la documentation disponible sur le cycle biogéochimique de Mn dans les bassins forestiers du nord-est de l'Amérique du Nord (milieux tempérés, substrat granitique, sols oxygénés) reste peu abondante (Tableau 2.1).

**Tableau 2.1 :** Études traitant du cycle biogéochimique de Mn dans des écosystèmes forestiers du nord-est de l'Amérique du Nord

Site d'échantillonnage	Végétation	Fréquence d'échantillonnage	Référence
Hubbard Brook, New Hampshire	<i>Fagus grandifolia</i> , <i>Betula</i> <i>alleghaniensis</i> , <i>Acer saccharum</i>	Mensuel, novembre 1974 à octobre 1977	Heinrich et Mayer, 1980
Turkey lake, Ontario	<i>Acer saccharum</i> , <i>Betula</i> <i>alleghaniensis</i>	Hebdomadaire, 1983	Foster et Nicolson, 1986
Hubbard Brook, New Hampshire	<i>Fagus grandifolia</i> , <i>Betula</i> <i>alleghaniensis</i> , <i>Acer saccharum</i>	Mensuel, juillet 1984 à octobre 1985	Driscoll <i>et al.</i> (1988)
Kirkland lake, Ontario	<i>Pinus banksiana</i>	Bihebdomadaire, 1982-1985	Watmough <i>et</i> <i>al.</i> (1999)
Plastic lake, Ontario	<i>Tsuga canadensis</i> , <i>Quercus rubra</i> , <i>Acer rubra</i>	Bihebdomadaire, 1980 à 2002	Watmough <i>et</i> <i>al.</i> (2007)

Dans le but d'accroître nos connaissances sur la mobilité du Mn dissous, notre objectif général est de quantifier en détail le cycle du Mn de l'Hermine pour les années 2003 à 2005. Les objectifs spécifiques sont : 1) de mesurer les concentrations en Mn dissous dans les flux biogéochimiques et 2) d'établir l'impact de la position topographique et de la saisonnalité sur les concentrations et la mobilité du Mn dans les sols du bassin.

## 2.1. SITE D'ÉTUDE

Le bassin versant du ruisseau l'Hermine se situe à St-Hippolyte à 80 km au nord de Montréal, Québec (45° 59' N, 74° 1' W) (Figure 8). Il est localisé sur le territoire de la Station de biologie des Laurentides de l'Université de Montréal. Ce site est protégé contre les perturbations anthropiques directes depuis 1993. Le dernier impact majeur fut un feu en 1925. Le bassin versant couvre une superficie de 5,1 hectares avec une altitude maximale de 400m et est drainé par un ruisseau intermittent de premier ordre. La faible étendue du bassin et la relative simplicité de

sa structure y facilitent l'étude des processus biogéochimiques. Au cours des 30 dernières années, l'apport moyen annuel en précipitation a été de 1150 mm (+/- 136mm) dont 30 % sous forme de neige. La température moyenne annuelle pour cette même période fut de 3,9 °C (+/- 0,7 °C). La moyenne mensuelle maximale est de 25°C (juillet) et le minimum est de -30°C (janvier) (Courchesne *et al.*, 2005).

La végétation de l'Hermine est constituée à 78 % de la surface terrière d'érables à sucre (*Acer saccharum*). Il y a aussi du hêtre à grandes feuilles (*Fagus grandifolia*) (9 %) et du bouleau jaune (*Betula alleghaniensis*) (6 %). On retrouve quelques autres espèces arborescentes accompagnatrices : le sapin baumier (*Abies balsamea*), le bouleau à papier (*Betula papyrifera*), le peuplier faux-tremble (*Populus tremuloïdes*) et le peuplier à grandes dents (*Populus grandidentata*). L'âge du peuplement végétal se situe entre 80 et 160 ans. Cette végétation croît sur des podzols humo-ferriques ou ferro-humiques sableux, orthiques ou gléifiés. Ces sols se sont développés dans un dépôt de till d'une épaisseur maximale de deux mètres. À une profondeur de 75 cm, un horizon compact et discontinu limite la pénétration des racines et l'infiltration de l'eau (Courchesne *et al.*, 2005).

## 2.2. PLAN D'ÉCHANTILLONNAGE

Depuis 1993, un échantillonnage régulier est effectué à l'Hermine dans neuf parcelles de 300 m<sup>2</sup> et porte sur les précipitations incidentes, le pluviollessivat, les solutions de sol des horizons organiques et minéraux et le ruisseau. La collecte des échantillons s'effectue à toutes les deux semaines pendant la période de croissance (avril à juin) et de sénescence (septembre à novembre). Les parcelles couvrent deux positions topographiques différentes afin de représenter la variabilité spatiale : le bas et le sommet du versant (Figure 2.1).

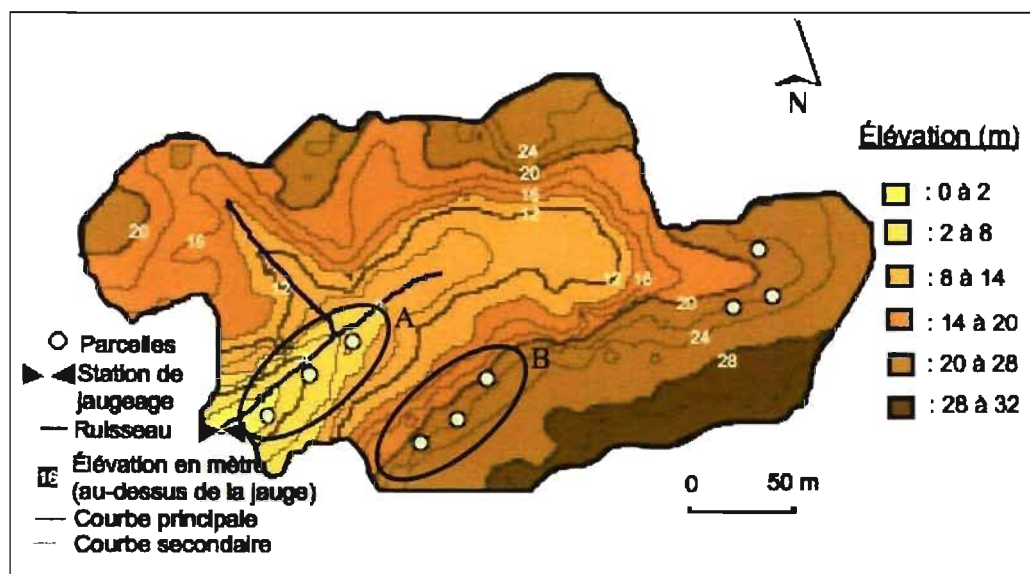


Figure 2.1 : Le bassin versant de l'Hermine (Turmel *et al.*, 2005)

Chaque parcelle est équipée d'un collecteur à pluvioléssiv (Figure 2.2-A) ainsi que de deux lysimètres sans tension pour récolter les solutions dans le sol à des profondeurs de 0 cm (horizons organiques) et de 50 cm (horizons minéraux) (Figure 2.2-B). Le système est constitué d'un entonnoir qui collecte la solution de sol et la déversent dans un tube ABS (Figure 2.2-B).

A)



B)



Figure 2.2 : Collecteur de pluvioléssiv (A) et lysimètres sans tension des horizons organiques et minéraux (B) au bassin versant de l'Hermine

Lors de l'échantillonnage, les solutions sont recueillies dans des bouteilles de plastique lavées à l'acide (HCl à 10% v/v) afin d'éliminer la contamination. À chaque parcelle, il y a aussi deux thermomètres pour mesurer la température de l'air et du sol à 15 cm de profondeur, un puits pour mesurer la hauteur de la nappe phréatique et un accès pour une sonde TDR (*Time Domain Reflectometry*) pour déterminer l'humidité à 25 cm dans le sol ( $\pm 2\%$  du contenu en humidité par volume). Quant aux précipitations incidentes, elles sont récoltées à partir d'une tour située à environ 500 m du bassin versant et qui domine la canopée (Figure 2.3).

A)



B)



**Figure 2.3 :** Tours (A) et récipients (B) pour la collecte des précipitations incidentes au bassin versant de l'Hermine

Le ruisseau est équipé d'une station de jaugeage avec niveaumètre (90° V-notch). Cet instrument mesure le niveau d'eau du ruisseau et son débit en continu. De plus, un échantillonneur automatique d'eau (Figure 2.4) prélève un échantillon chaque jour pendant l'été et un échantillon composite de deux jours au cours de l'hiver. L'ensemble de ces équipements permet de quantifier les flux élémentaires dans le bassin versant et entre les composantes du cycle biogéochimique.





**Figure 2.4 :** Échantillonneur automatique d'eau au bassin versant de l'Hermine

### 2.3 ÉCHELLE SPATIO-TEMPORELLE

Les données obtenues à l'aide de ces instruments couvrent l'ensemble du cycle de Mn, de son entrée à sa sortie de l'écosystème, en plus de l'influence que peut avoir la topographie. Pour mieux cibler le traitement des échantillons en fonction des objectifs de la recherche, l'effet topographique et saisonnier, nous avons choisi d'analyser seulement les données provenant des parcelles situées en haut (Figure 2.1-B) et en bas de versant (Figure 2.1-A) afin de couvrir des positions topographiques contrastées. De plus, les données se concentrent sur le printemps et le début de l'été ainsi que l'automne des années 2003 à 2005 puisque ces périodes correspondent respectivement à la saison de croissance et de sénescence. Le choix des années 2003 à 2005 s'explique aussi par la qualité de conservation des échantillons pour la mesure du Mn en solution. En effet, ces séries annuelles ont été conservées intégralement à une température de 4°C. De plus, ces périodes furent suffisamment humides pour permettre la collecte des échantillons de solution pour tous les compartiments du cycle. Un total de 669 échantillons ont été retenus et regroupés en 21 périodes d'échantillonnage ou événements (Tableau 2.2).

**Tableau 2.2 :** Nombre d'échantillons prélevés dans chaque compartiment biogéochimique selon la position sur le versant pour les événements des années 2003 à 2005

	Date	Précipitations	Pluviolessivat		Hor. organiques		Hor.minéraux		Ruisseau
			Bas	Haut	Bas	Haut	Bas	Haut	
2003	21 mai	-	3	3	3	3	3	3	20
	3 juin	4	3	3	2	2	3	3	12
	19 juin	2	2	3	3	3	3	3	16
	8 octobre	2	3	3	3	3	3	2	14
	17 octobre	1	3	3	3	3	3	3	9
	6 novembre	2	3	3	2	3	3	3	20
2004	13 mai	-	3	3	3	3	3	3	14
	28 mai	-	3	3	3	2	3	3	25
	10 juin	1	3	3	-	1	2	3	13
	20 septembre	2	3	3	3	3	3	3	18
	4 octobre	2	3	3	3	2	-	3	13
	22 octobre	2	3	2	2	1	1	1	18
2005	8 novembre	2	3	2	2	3	3	3	17
	13 mai	2	3	3	3	3	3	3	17
	26 mai	2	3	3	3	3	3	3	13
	9 juin	2	3	3	3	3	3	3	14
	22 juin	2	3	3	3	3	3	3	14
	5 octobre	2	3	3	3	3	3	2	1
	24 octobre	2	3	3	3	3	3	3	2
	11 novembre	-	3	3	3	3	3	3	1
	30 novembre	2	3	3	3	3	3	3	1
	Total	34	62	61	56	56	57	57	262

#### 2.4. ANALYSES EN LABORATOIRE

Dans les 24 heures suivant l'échantillonnage, les solutions sont filtrées avec des membranes de polyéthylène (0,45 µm) afin de séparer la phase solide de la phase liquide. Les solutions filtrées sont conservées à une température de 4 °C. Une faible quantité de solution non-filtrée est prélevée afin de mesurer le pH et la conductivité électrique (EC). Pour assurer une meilleure conservation des échantillons, l'éthylènediaminetétraacétique (EDTA-Na<sub>2</sub>) a été ajouté aux solutions à une concentration de 2mM pour l'année 2003 et jusqu'au 4 octobre 2004. Par la suite, la concentration a été diminuée à 0,5 mM dans le but de minimiser la formation de précipités lors de l'analyse spectrophotométrique. Le choix de ce composé chimique repose sur le fait qu'il forme des chélates avec les ions métalliques. Son ajout permet

aussi de conserver le Mn en solution en évitant qu'il se fixe aux parois des bouteilles de plastique (Garrabrants et Kosson, 2000).

Les concentrations de Mn sont obtenues sur un spectrophotomètre de masse couplée à un plasma induit (ICP-MS) ou à émission atomique (ICP-AES) tandis que les concentrations en Ca et Mg sont mesurées à partir d'un spectrophotomètre à absorption atomique et que les concentrations en  $\text{SO}_4$  et Cl sont mesurées par chromatographie ionique. Un contrôle de qualité provenant de l'Institut national de recherche sur les eaux d'Environnement Canada valide la calibration de l'appareil à partir d'une valeur connue. De plus, un échantillon est répliqué après chaque groupe de dix analyses, ce qui permet de vérifier la stabilité de la calibration.

## 2.5. MODÉLISATION DE LA SPÉCIATION DE MN

La spéciation du Mn dissous a été calculée avec le modèle Windermere Humic Aqueous Model (WHAM) (Tipping, 1994). Les formes  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MnOH}$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{MnCl}$  et Mn liées aux acides fulviques ont été obtenues à partir des concentrations totales en Mn dissous. Le modèle se base sur le pH, le contenu en carbone organique dissous, les concentrations en Mg, Ca,  $\text{SO}_4$  et Cl pour évaluer chacune des espèces. Toutefois, il faut noter que WHAM performe mieux dans les cas où la phase solide est dominée par la matière organique. Cependant, cette condition peut entraîner une surestimation de la formation de complexes organiques entre autres pour un métal qui présente une forte affinité pour la matière organique dissoute, comme le cuivre (Cloutier-Hurteau *et al.*, 2007). Cependant, le Mn n'affiche pas une telle affinité pour les substances humiques, ce qui peut amoindrir cet effet (Graham *et al.*, 2002).

## 2.6. ANALYSES STATISTIQUES

Les sorties du modèle ont été utilisées pour l'analyse discriminante afin d'observer s'il y a des différences significatives entre les cinq compartiments du bassin versant (précipitation, pluviolessivat, horizon organique, horizon minéral et ruisseau) pour chacune des espèces de Mn et pour toutes les variables

environnementales (pH, carbone organique dissous, conductivité électrique et les concentrations en Ca, Mg, Cl et  $\text{SO}_4$ ). L'analyse discriminante se base sur des groupes déjà connus (les compartiments biogéochimiques) et, s'il y a une hétérogénéité entre-eux, détermine quelles variables expliquent la variation entre les groupements. S'il y a des différences significatives, il est intéressant de voir aussi quelles variables sont à l'origine de cette distinction (Legendre et Legendre, 1998). Cette analyse a été effectuée à l'aide du logiciel SPSS (version 11.0.3 pour Macintosh).

Afin de connaître l'influence qu'ont les variables environnementales (*e.g.* pH, conductivité électrique, carbone organique dissous) sur la variabilité des concentrations en Mn dissous, des analyses canoniques de redondance (RDA) ont été effectuées pour chacun des compartiments. La saison ainsi que la position topographique ont été ajoutées à l'analyse, ce qui permet de quantifier leur contribution à l'explication de la variance. La RDA combine la régression multiple et l'analyse en composantes principales (ACP) et se base sur la comparaison de deux matrices X et Y à partir desquelles des vecteurs d'ordination sont calculés. Ces vecteurs sont des combinaisons linéaires de la matrice X. Cette analyse fonctionne en deux temps. Premièrement, elle régresse chaque variable en Y avec toutes les variables en X et calcule les valeurs expliquées par la régression et les résidus. Par la suite, une ACP de la matrice des valeurs expliquées est effectuée afin d'obtenir les valeurs propres et les vecteurs propres. Les résultats obtenus informent sur le pourcentage de la variation des variables en X expliquée par les variables en Y ainsi que la contribution de chacune des variables environnementales (Y) et le pourcentage de la variation expliquée pour chaque espèce (X) (Legendre et Legendre, 1998). Le logiciel CANOCO 4,5 pour Windows a été utilisé pour effectuer cette analyse.

Finalement, les séries temporelles du ruisseau ont été analysées afin d'examiner si des liens existent entre les fluctuations des propriétés physico-chimiques et les concentrations en Mn dissous. La corrélation croisée établit jusqu'à quel point deux séries temporelles ont des variations concordantes. Une série est progressivement décalée par rapport à l'autre selon un pas prédéterminé. Après chaque déplacement, la corrélation entre les deux séries est calculée. Les valeurs sont

par la suite disposées dans un corrélogramme croisé où chaque valeur de corrélation est associée à son pas de décalage négatif ou positif d'après le sens du déplacement des séries. Les séries temporelles ont été divisées par saison végétative puisqu'il y avait une rupture dans les données pendant les périodes sèches estivales et les périodes froides hivernales. Le logiciel SPSS 11 pour mac OS X a été utilisé pour effectuer l'analyse de corrélation croisée.

### **3. THE BIOGEOCHEMICAL CYCLING OF MANGANESE IN A FORESTED ECOSYSTEM OF THE CANADIAN SHIELD**

#### **3.1. INTRODUCTION**

The average manganese (Mn) content of the continental crust is between 350 to 2000 mg kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias, 2001). In podzols, the mean Mn content is 345 mg kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias, 2001). Mn represents the fourth most important metal used by industries. It is a component of matches, ceramic, batteries, glass, metallic alloy, aluminum conserves and electronic components (Santos-Burgoa, 2000). On a daily basis, a Canadian citizen is exposed to approximately 4,7 mg of Mn from food, water and air (Jacques, 1987). Compared to the early 19<sup>th</sup> century, 30 times more Mn is now emitted in the atmosphere, reaching 1225 tons in 1984, with 78,5% originating from industries, 17,2% from transport and 4,3% from coal combustion (Environment Canada, 1987).

In Canada, the Mn emitted by transportation is related to the addition of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) to gasoline since 1976. This organic Mn compound acts as an anti-knock agent in order to improve the octane rate. Each gasoline litter contains approximately 0,072 g of MMT from which 15 to 30% is released in the atmosphere in the form of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> after the combustion of MMT (Brault *et al.*, 1994). In 1997, the government of Canada banned the importation and interprovincial trade of MMT for commercial utilization. The important stock piling in Canada explains why MMT is still emitted in the atmosphere (Zayed *et al.*, 1999).

Mn is an essential nutrient for plants, animals and humans. Indeed, a Mn deficit negatively affects human health, although little is known about the long-term impacts. Some studies suggest two major effects: respiratory and neurotoxic disorders like Parkinson (Zayed *et al.*, 1999). Manganism affects the miners and the steel workers exposed to high levels of Mn in the air. They may have mental and emotional disturbances and their movements may become slow and clumsy (Ellingsen *et al.*, 2008). People living in a high traffic area can have similar problems associated to the emission of MMT (Aschner, 2006; ATSDR, 2000).

Mn is unlike most other elements because it has five oxidation states:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{6+}$  and  $\text{Mn}^{7+}$ . The transfer from one state to the other is governed by chemical processes and microbial activity (Heal *et al.*, 2002). The term speciation refers to the procedure of operationally separating and quantifying the different chemical forms of an element present in a given soil phase. In the solid phase, the speciation of Mn includes forms that are water soluble, exchangeable, organically complexed, inorganically complexed and integrated into the structure of minerals such as silicates (Kabata-Pendias, 2001). In the liquid phase, Mn (II) is the main dissolved inorganic species at pH levels ranging from 4 to 8. It is considered to be the most bioavailable Mn form (Tebo *et al.*, 2004). At the soil surface and in oxic environments, Mn (II) is easily oxidized and immobilized as Mn (III) or Mn (IV). Birnesite ( $\text{MnO}_2$ ) is the dominant Mn oxide in well aerated soils and is found as nodules. Manganite ( $\text{MnOOH}$ ) generally controls the concentration of Mn (II) in the soil solution under reduced conditions. When the soil environment is totally reduced, the carbonates ( $\text{MnCO}_3$ ) are dissolved (Post, 1999).

The main inorganic Mn complexes in the soil solution are formed with the inorganic ligands  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ . The sulfate complexes are easily absorbed by plants due to their high solubility (Kabata-Pendias, 2001). The  $\text{MnCl}^+$  form is present under acid conditions, around pH 4,5, while  $\text{MnCO}_3$  dominates in alkaline environments where high  $\text{CO}_3^{2-}$  concentrations prevail (Lindsay, 1979). The  $\text{MnOH}^+$  ion pair represents one hydrolyzed Mn form and has a behavior similar to that of Mn (II) although its concentration in the soil solution is approximately twice lower (Lindsay, 1979). Mn also forms complexes with organic ligands in the soil solution. For example, Norvell (1988) showed that, in a podzol, approximately 15% of Mn was complexed with fulvic acids whereas 2% of dissolved Mn was complexed with humic acids. In soils, citric, oxalic and malic acids represent a category of low molecular weight acids that are excreted by roots and microbes. These acids act as reducing agents for Mn oxides thus increasing Mn concentrations in solution (Wang and Stone, 2006; Gherardi and Rengel, 2004).

The pH and the redox potential of a solution strongly influence the solubilisation of Mn. For example, Watmough *et al* (2007) showed that soil

acidification from pH 3,9 to pH 8,1 increased the mobility and bioavailability of Mn in a forested ecosystem (Plastic Lake, Ontario). Sanders (1993) demonstrated the relationship between pH, Mn concentrations and its speciation in the soil solution. Indeed, Mn concentrations decreased sharply when the pH increased by two orders of magnitude with an associated lowering of the  $\text{Mn}^{2+}$ /total Mn ratio, indicating a lower Mn availability at alkaline pH.

Brault *et al.* (1994) observed high Mn concentrations at alkaline soil pH values under waterlogged conditions. This observation underlines the role of the redox potential in the mobilisation of Mn. Yet, few studies have addressed this relationship under field conditions. In natural settings, many factors affect the variations of the redox conditions: flooding, organic matter content, watertable height, biological activity, soil compaction and deforestation. All these processes and properties can induce the dissolution of Mn oxides and the solubilisation of the associated metals (Davranche and Bollinger, 2000). Studies by Iu *et al.*, (1981, 1982) described the influence of waterlogged soil conditions on the speciation of Mn. After 16 weeks of water saturation, Mn was mobilized from organic complexes and oxides and transferred to soluble, exchangeable and inorganically-complexed forms at low Eh values. The topographic position in the watershed also plays a determinant role on redox conditions. The topography affects runoff and throughflow patterns in soils with water converging towards concavities on slopes or downslope position where reducing conditions, permanent or episodic, accentuate the mobilization of Mn and increase its concentration in the soil solution (Cassel *et al.*, 2002; Tsui *et al.*, 2004).

Organic matter further affects the solubilisation of Mn through various pathways. Because of its high cation exchange capacity ( $150\text{-}300 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ), soil organic matter promotes the retention of metal ions such as  $\text{Mn}^{2+}$  (Alloway, 1995). Furthermore, organic matter strongly affects the speciation of dissolved Mn. Graham *et al.* (2002) reported the complexation of  $\text{Mn}^{2+}$  with humic substances at the surface of a peaty soil, followed by the migration of the complex to the subsoil. This mobilization process can cause the leaching of Mn from soils and nutritional problems for plants and crops. Moreover, the decomposition of organic matter releases electrons that reduce Mn carbonates and Mn oxides to mobile forms like



water soluble and exchangeable Mn (Chesworth, 1991). The addition of organic matter also increases the abundance and diversity of soil microorganisms. Because they impact on oxydoreduction reactions (Ghiorse, 1988), their activity will affect the solubilisation of Mn. In well-oxygenated soil, microorganisms use oxygen as an electron acceptor. When oxygen concentrations decline in soil, microbes react with the following chemical compounds, in order of energy efficiency:  $O_2 > NO_3^- > \text{organic carbon} > CO_2, HCO_3^- > Mn^{4+}, Fe^{3+} > SO_4^{2-} > CH_3COOH$  (Takai and Kamura, 1966). The transfer of  $Mn^{4+}$  to  $Mn^{2+}$  increases its bioavailability, so the bacteria can use it for their growth and their metabolic functions.

The incident precipitations (snow, rain, particulates and gases) represent the main dissolved Mn input to a watershed. Watmough *et al.* (2007) documented Mn concentrations in the Plastic Lake watershed, a forested ecosystem of Ontario, Canada. The precipitations contained  $7,7 \mu g L^{-1}$  of dissolved Mn. Higher levels were recorded in precipitations by Heinrich and Mayer (1980) ( $33 \mu g L^{-1}$ ) and Navratil *et al.* (2007) ( $26 \mu g L^{-1}$ ) in mixed forested watersheds located close to a rural environment in Central Germany and Central Czech Republic.

Annually, the throughfall fluxes contribute for 90% of the total nutrients leached from the forest canopy (Gersper and Holowaychuk, 1971). The  $Mn^{2+}$  ion is particularly mobile in plant tissues and is thus easily leached from the leaves and the stem (Hauck and Paul, 2005). Mn can then be readsorbed by the canopy or reach the soil in the form of throughfall. Watmough *et al.* (2007) measured throughfall concentrations of dissolved Mn reaching  $136 \mu g L^{-1}$  in the Plastic Lake watershed under precipitation inputs of  $7,7 \mu g L^{-1}$ . Similar Mn increases in throughfall were recorded in a Swedish forest (*Pinus abies* and *Pinus sylvestris*) with throughfall values ( $1,1 mg L^{-1}$ ) of one order of magnitude higher than the precipitation levels (Bergvist, 1987). Mn can reach higher concentrations levels in the leaves of deciduous than coniferous species (Gosz, 1973) with yellow birch (*Betula alleghaniensis*) having foliar Mn concentrations of 2100 to 4500  $mg kg^{-1}$  (Hoyle, 1979), compared to sugar maple (*Acer saccharum*) that has a foliar concentration of approximately 1750  $mg kg^{-1}$  (Juice *et al.*, 2006).

In Sweden, Bergvist (1986) observed an increase in Mn leaching (+ 266%) and a reduction in the litter decomposition rate with increasing acidity in the solution of the forest floor. Foster and Nicolson (1986) reported dissolved Mn concentrations reaching  $181 \pm 56 \mu\text{g L}^{-1}$  in the organic horizons of a podzol colonized by sugar maple and yellow birch. Moreover, they found that 90 to 99% of the Mn leached from the root zone was retained in the watershed of the Turkey Lakes area in Ontario. Michopoulos and Cresser (2002) showed retention of Mn in the upper soil horizons with less than 1,5% of incoming Mn being leached out of the soil profile.

In the mineral horizons, the Mn concentrations declined in the soil solution because of absorption by microorganisms, adsorption onto soil particles or of leaching from the soil profile. Watmough *et al.* (1999 and 2007) measured dissolved Mn concentrations ranging from 20 to  $94 \mu\text{g L}^{-1}$  in the mineral horizons of a forested catchment of Ontario. Foster and Nicolson (1986) obtained similar results ( $84 \pm 48 \mu\text{g L}^{-1}$ ) in the solution of the mineral horizons of the Turkey Lakes watershed in Ontario. In soil profiles of Central Germany, Heinrich and Mayer (1980) reported total soil Mn concentrations varying from 330 to  $770 \text{ mg kg}^{-1}$ . The exchangeable Mn content ranged from  $<1,1$  to  $577 \text{ mg kg}^{-1}$  in eight soil profiles of the small Lesni Potok catchment in the Czech Republic (Navratil *et al.*, 2007). At the Hermine watershed (St-Hippolyte, Québec), the exchangeable Mn pool in the mineral horizons was  $0,0055 \text{ mg kg}^{-1}$  in 2002. A decline reaching 50% of the exchangeable Mn pools in the FH and B horizons was measured in the Hermine for the period 1993 to 2002 (Courchesne *et al.*, 2005). Because Mn is an essential nutrient for the photosynthesis of the plants, this severe change in the stock of available Mn could have major consequences on the health status of this forested ecosystem.

In low-order streams, the Mn concentrations are generally low compared to those of soil horizons. They range from 60 to  $528 \mu\text{g L}^{-1}$  for forested ecosystems of northeastern North America, Sweden and UK (Watmough *et al.*, 2007; Heal *et al.*, 2002; Driscoll *et al.*, 1988; Bergvist, 1987). A positive relationship often exists between streamflow and the Mn concentration in streams. At low flow, the water essentially originates from the groundwater and its chemical composition is mostly

controlled by the weathering of the soil parental material. Under high flow conditions, the watertable rises in the soil profile and throughflow or surface runoff then contribute significantly to the production of streamflow (Neal *et al.*, 1990). Neal *et al.* (1996) found that the correlation between Mn and streamflow was significant in a stream of a forested watershed, especially at low flow values ( $0-20 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ). Under dry conditions, Mn is not mobilized and tends to precipitate in the soil profile. Mn concentrations however tend to increase during a storm event (Neal *et al.*, 1990) as the contribution to streamflow of acidic and Mn-rich organic horizons increases (Abesser *et al.*, 2006).

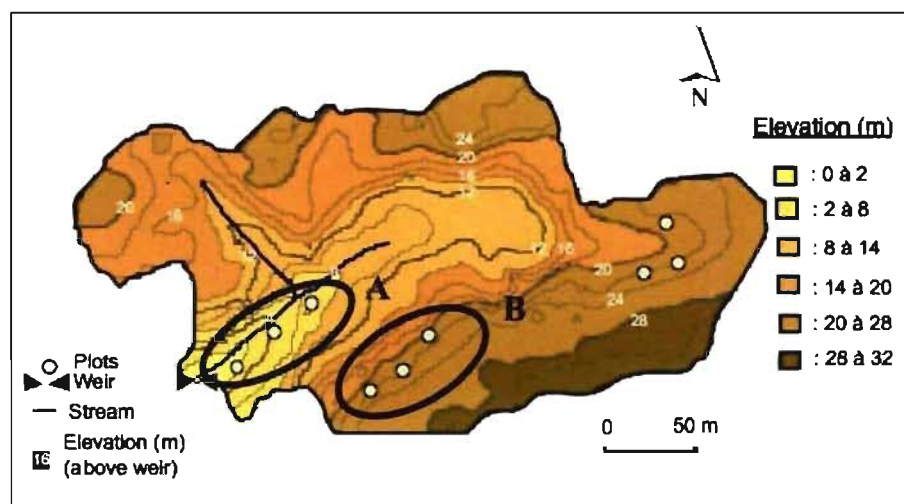
The oxydoreduction potential, the presence of dissolved organic substances and solution pH thus appear as key variables governing the behavior and the speciation of Mn in forest ecosystems. However, only few datasets exist on the biogeochemical cycling of Mn in forested watersheds of northeastern North America (Heinrich and Mayer, 1980; Foster and Nicolson, 1986; Driscoll *et al.*, 1988; Watmough *et al.*, 1999; Watmough *et al.*, 2007). Moreover, even fewer papers quantified the Mn cycling in a context of depletion in the pool of exchangeable Mn.

In order to increase our understanding of Mn distribution within forested ecosystems, the objectives of this study were 1) to measure the concentrations of dissolved Mn in the various biogeochemical compartments of the Hermine watershed and 2) to establish the impact of the topographic position and of seasonality on the distribution of Mn concentrations in the watershed. To reach these objectives, we measured Mn concentrations in five biogeochemical compartments (precipitations, throughfall, organic and mineral horizons, stream) of a headwater catchment for the period 2003 to 2005.

## 3.2. METHODOLOGY

### 3.2.1. Study site

The Hermine watershed is located at the Station de biologie des Laurentides of the Université de Montréal near St-Hyppolyte, 80 km north of Montreal, Quebec (45°59'N, 74°1' W) (Figure 3.1).



**Figure 3.1** : The Hermine watershed

The 5,1-hectares watershed has a maximum elevation of 400 m and is drained by an intermittent first-order stream. The mean total annual precipitation is 1150 mm ( $\pm 136$  mm) of which 30% falls as snow. The average air temperature is 3,9°C ( $\pm 0,7^\circ\text{C}$ ). The vegetation is dominated by sugar maple (*Acer saccharum*), American beech (*Fagus grandifolia*) and yellow birch (*Betula alleghniensis*). Soils are classified as sandy orthic or gleyed humo-ferric and ferro-humic podzols developed in an anorthositic till dominated by quartz, plagioclase and K-feldspars. In the watershed, six 300 m<sup>2</sup> sampling sites were established: three on an upslope position (zone B) and three others located downslope (zone A), close to the stream channel. In a given zone, the sampling plots are separated by less than 100 m and are treated as replicates. Each plot was equipped with a throughfall collector, two zero-tension lysimeters (0 and 50 cm), two thermometers (soil and air), a water table well and a time domain reflectometry soil moisture probe at 25 cm. The stream was sampled every day by an

automatic water sampler and the flow was measured continuously at a 90° v-notch weir with a sensor bubble. A meteorological tower located at approximately 500m from the watershed was used to collect incident precipitations.

Solution sampling in the five biogeochemical compartments (precipitation, throughfall, soil at 0 and 50 cm, and stream) of the six sampling sites was performed every two weeks during the growth (April to June) and senescence season (September to November). Before filtration, pH and the electrical conductivity (EC) were analyzed with appropriate meters and electrodes. Within 24 hours, the solutions were filtered at 0,45  $\mu\text{m}$  and acidified with 2mM EDTA from 2003 to October 2004. Afterwards, the concentrations were reduced to 0,5 mM EDTA in order to minimize precipitation and to ease the spectrophotometric analysis. The concentrations of dissolved Mn, Ca, Mg,  $\text{SO}_4$  and Cl were measured using ICP-AES or ICP-MS. Solutions were analyzed for dissolved organic carbon (DOC) using a Shimadzu carbon analyzer (Shimadzu, Kyoto, Japan).

### 3.2.2. Modeling the speciation of Mn and statistical analysis

The speciation of dissolved Mn was modeled using the Windermere Humic Aqueous Model (WHAM) (Tipping, 1994). The input data were pH, total dissolved Mn, Cl<sup>-</sup>,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Ca and Mg concentrations, and dissolved organic carbon. The different Mn species modeled by WHAM were: total Mn,  $\text{Mn}^{2+}$ , all the MnOH forms, all the MnCl forms,  $\text{MnSO}_4^0$  and the Mn-fulvic acid compound. Discriminant analyses were used to determine whether the concentrations of Mn species, the concentrations of environmental variables (dissolved organic carbon, pH, EC, Ca, Mg, Cl and  $\text{SO}_4$ ), watertable height and soil moisture differed significantly among the five compartments of the watershed. This analysis was performed with SPSS 11.0.3 for Macintosh. In order to determine the influence of the environmental variables on the variability of dissolved Mn concentrations, redundancy analyses (RDA) were performed for each compartment. The season and the topographic position were specifically considered in the analysis to quantify their contribution to the explanation of the variance. Data were analyzed with Canoco 4,5 for Windows. Finally, cross-

correlations were used (SPSS 11.0.3 for Macintosh) to detect temporal patterns between the physico-chemical properties and the concentrations of dissolved Mn in the stream. The temporal series were divided in two groups (growth and senescence season) because of the missing data during the dry summer and the winter.

### 3.3. RESULTS

The chemical properties of the solutions are presented in table 3.1. The highest mean DOC concentration was found in the soil solution of the organic horizons, reflecting the decomposition process involving the organic matter. Throughfall also had high DOC levels following the leaching of leaf surfaces. The most acidic pH values were measured in the soil solution of the organic horizons. However, buffering processes increased the pH of the mineral horizons and the stream. The sulfates were mainly leached from the mineral horizons and remained high in the stream water. In the case of Cl, the dominant fluxes occurred in throughfall. Ca and Mg showed high concentrations in the organic horizons and in the stream.

**Table 3.1 :** Average (+/- standard deviation) chemical composition of solutions for five biogeochemical compartments at the Hermine watershed

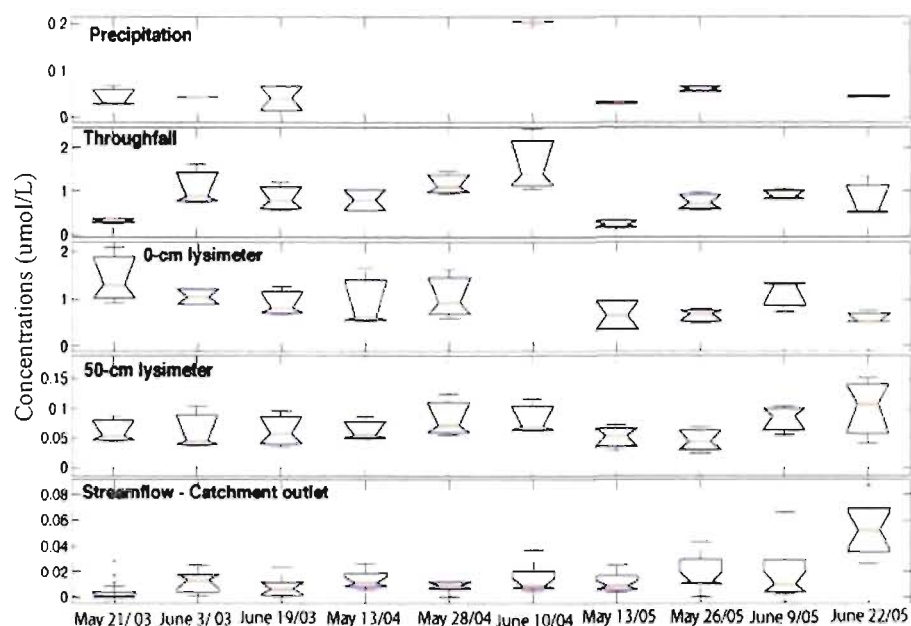
	Precipitation	Throughfall	Organic horizon	Mineral horizon	Stream
EC* ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	13,3 $\pm$ 6,4	19,4 $\pm$ 10,1	45,8 $\pm$ 19,2	16,6 $\pm$ 3,9	19,9 $\pm$ 2,7
pH	5,0 $\pm$ 0,5	5,5 $\pm$ 0,6	4,3 $\pm$ 0,3	5,5 $\pm$ 0,2	6,4 $\pm$ 0,2
DOC** ( $\text{mgL}^{-1}$ )	3,5 $\pm$ 0,7	8,2 $\pm$ 7,3	31,8 $\pm$ 10,3	2,8 $\pm$ 1,1	3,1 $\pm$ 1,7
Ca ( $\mu\text{M L}^{-1}$ )	5,1 $\pm$ 4,1	19,3 $\pm$ 13,2	62,4 $\pm$ 23,8	31,9 $\pm$ 7,1	47,1 $\pm$ 7,1
Mg ( $\mu\text{M L}^{-1}$ )	1,4 $\pm$ 1,3	8,1 $\pm$ 7,6	11,2 $\pm$ 6,2	6,5 $\pm$ 1,4	11,9 $\pm$ 1,8
SO <sub>4</sub> ( $\mu\text{M L}^{-1}$ )	15,4 $\pm$ 8,9	21,4 $\pm$ 14,1	27,4 $\pm$ 19,4	45,8 $\pm$ 5,9	49,1 $\pm$ 4,3
Cl ( $\mu\text{M L}^{-1}$ )	4,2 $\pm$ 3,3	20,6 $\pm$ 21,9	14,4 $\pm$ 15,3	9,1 $\pm$ 3,9	9,9 $\pm$ 4,4
n***	34	123	112	263	263

\* Electrical conductivity

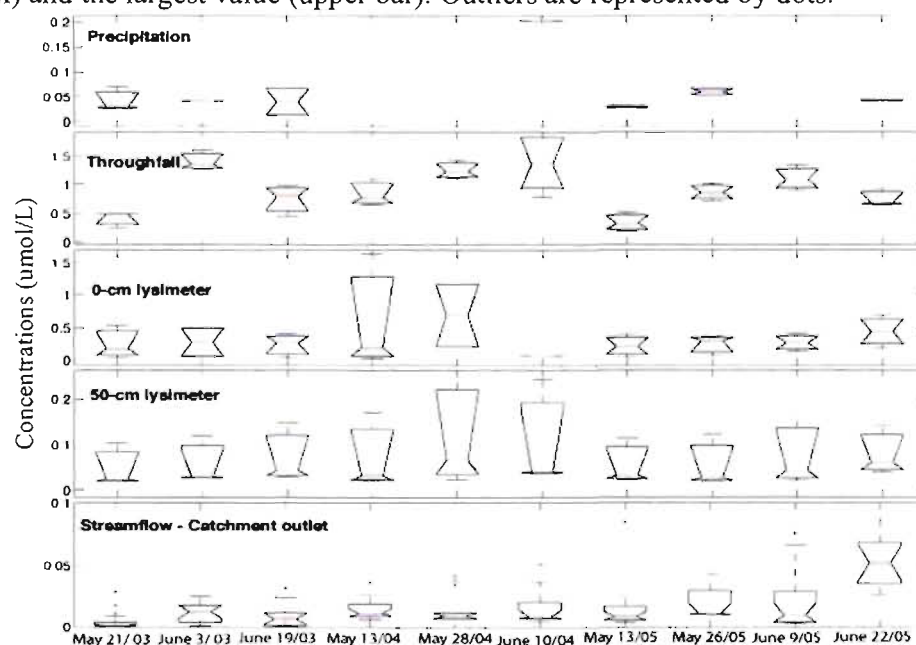
\*\* Dissolved organic carbon

\*\*\* Number of solution samples for a given biogeochemical compartment

In the Hermine watershed, the Mn concentrations in the input and the output solutions were low (Figures 3.2 to 3.5). The highest Mn concentrations were found in the throughfall and in the soil solution collected below the organic horizons. Also, the concentration range was smaller at the upslope position. A temporal pattern appeared for throughfall, especially during the senescence period. Indeed, at the beginning of the fall period (September and October), the Mn concentrations increased and subsequently declined in November, when trees were leafless. At the upslope and downslope position and for all years, this was also reflected in the temporal series of the organic horizons that followed the same general behavior although the patterns were not as pronounced as for throughfall. During the senescence period, the Mn concentrations in throughfall were almost five times higher than during the growth period. Yet, this increase was not recorded in the organic horizons. The dissolved Mn concentrations in mineral horizons were higher than in the stream and varied only slightly through time.

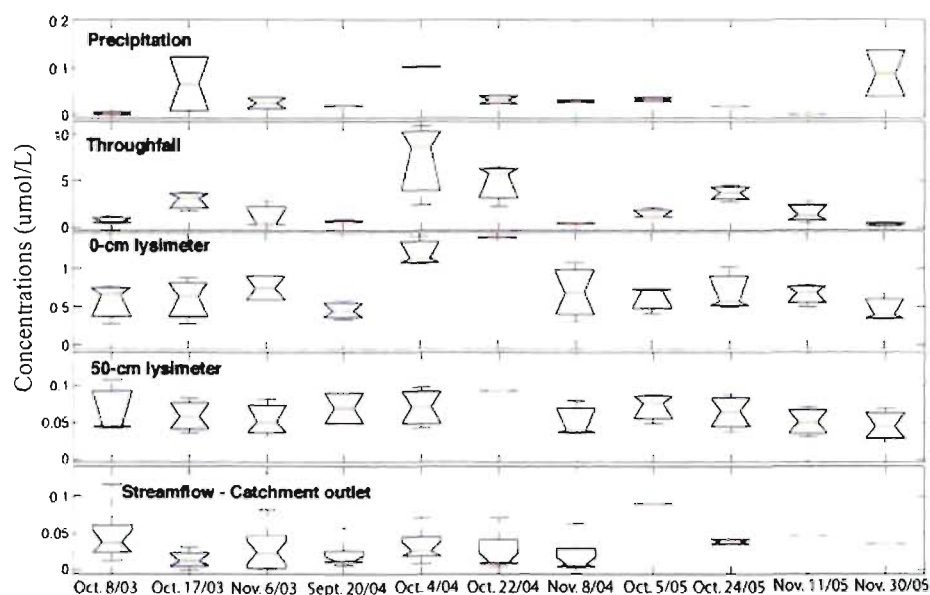


**Figure 3.2 :** Total dissolved Mn concentrations at the three downslope sites during the growth period at the Hermine. The boxplots include the smallest value (lower bar), the lower quartile (bottom of box), the median (red line), the upper quartile (top of box) and the largest value (upper bar). Outliers are represented by dots.

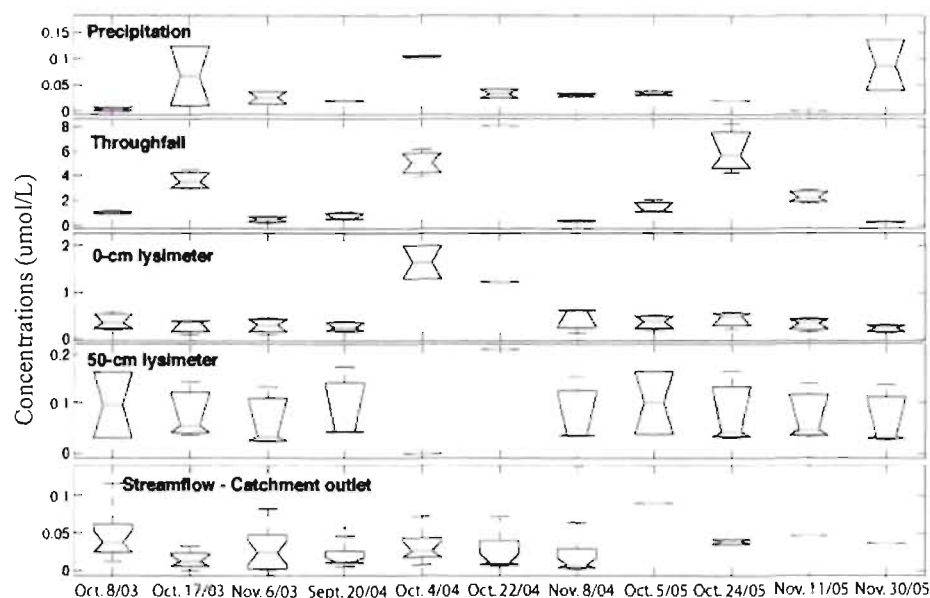


**Figure 3.3:** Total dissolved Mn concentrations at the three upslope sites during the growth period at the Hermine





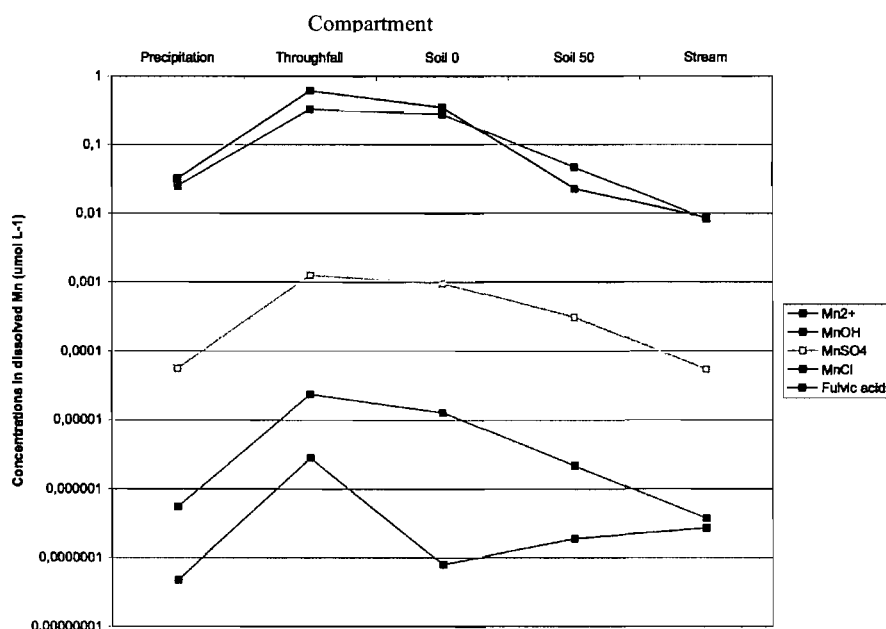
**Figure 3.4:** Total dissolved Mn concentrations at the three downslope sites during the senescence period at the Hermine



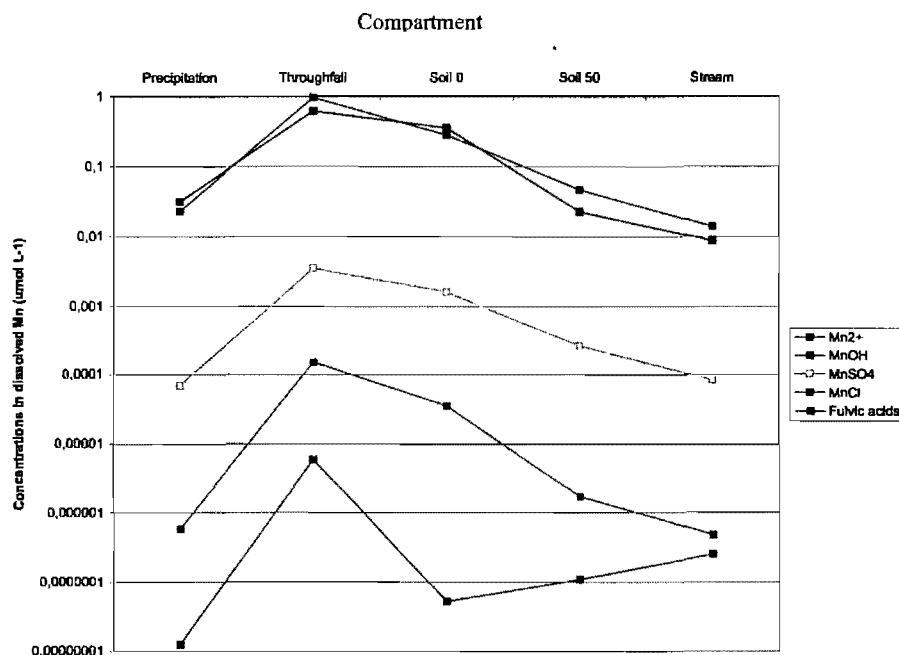
**Figure 3.5:** Total dissolved Mn concentrations at the three upslope sites during the senescence period at the Hermine.

The free  $\text{Mn}^{2+}$  ion form and the Mn complexes with fulvic acid were the two species that dominated Mn speciation (Figures 3.6 and 3.7). The  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{MnOH}$  and

MnCl forms represented only a small fraction (<1%) of total dissolved Mn. However, the MnCl and MnSO<sub>4</sub> concentrations increased in throughfall and organic horizons during senescence. During the growth season, most of the Mn in precipitation, throughfall, organic horizons and in the stream was complexed with fulvic acids. At senescence, the concentration of Mn<sup>2+</sup> surpassed that of organic Mn complexes in throughfall and in the stream.



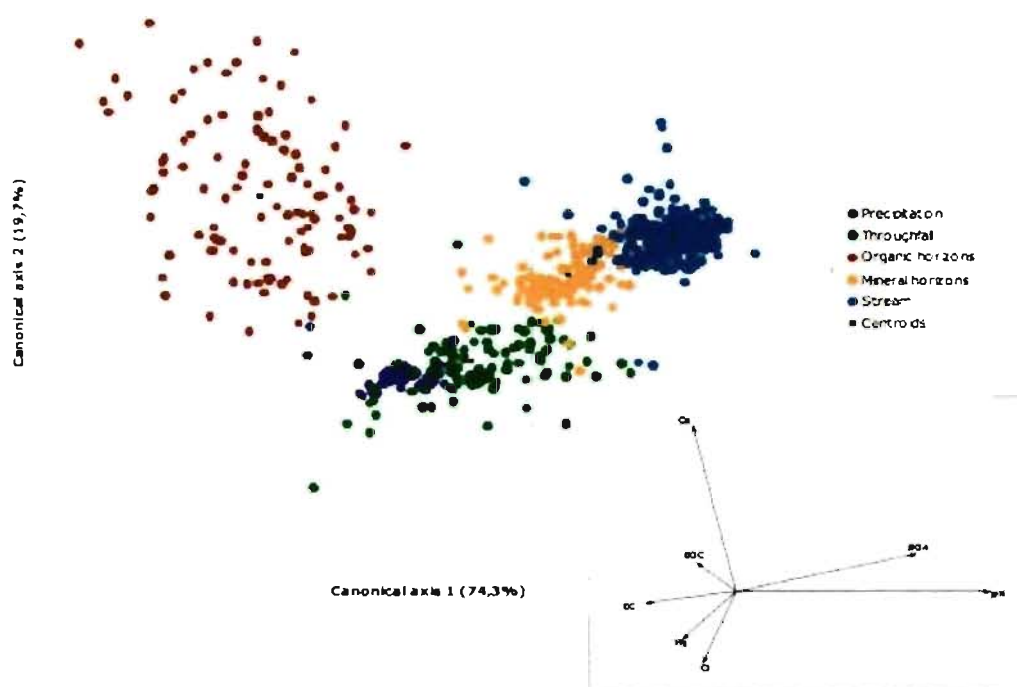
**Figure 3.6:** Concentrations of Mn species (Mn<sup>2+</sup>, Mn-Fulvic acids and the sum of all the MnOH, MnSO<sub>4</sub> and MnCl complexes) during the growth season at the Hermine watershed.



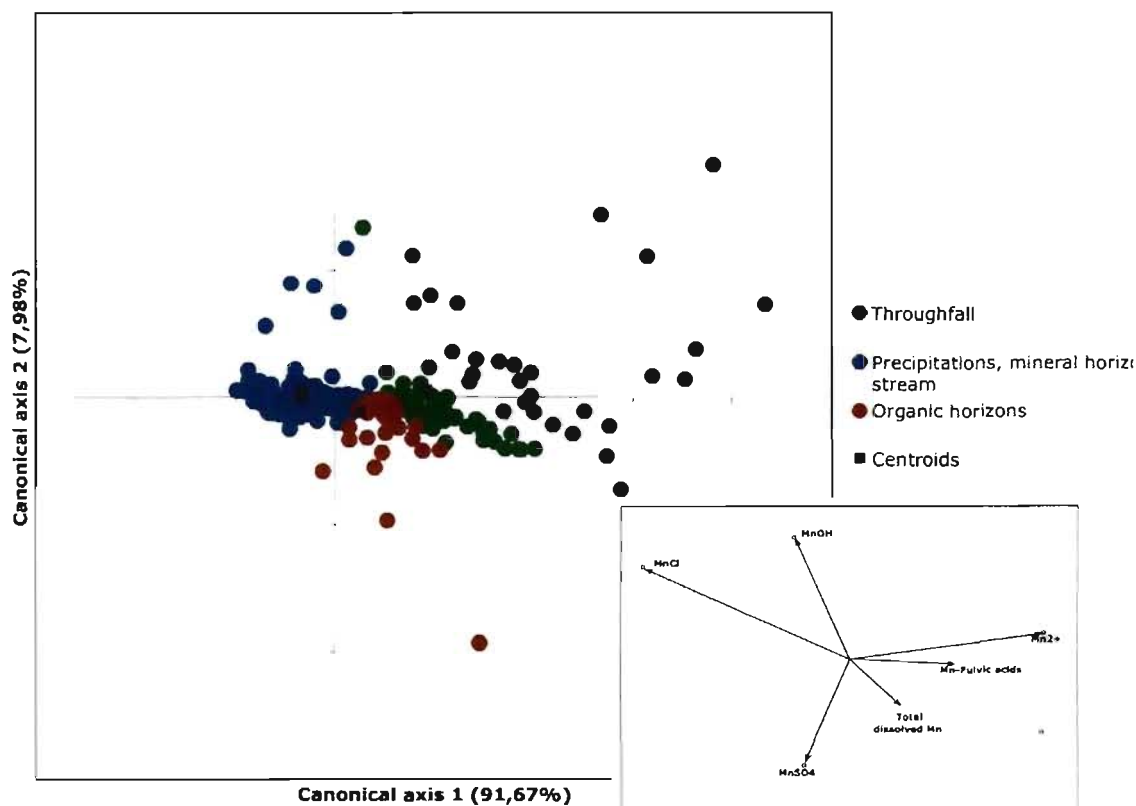
**Figure 3.7:** Concentrations of Mn species ( $\text{Mn}^{2+}$ , Mn-Fulvic acids and the sum of all the MnOH,  $\text{MnSO}_4$  and MnCl complexes) during the senescence season at the Hermine watershed.

The discriminant analyses were performed in order to determine the differences in the chemical properties (Figure 3.8) and the dissolved Mn concentrations (Figure 3.9) between the five biogeochemical compartments. The eigenvalues indicated the percentage of the overall variation explained by a given canonical axis. In figure 3.8, the first canonical axis explained 74,3% of the variability and was mainly associated to pH and to  $\text{SO}_4$  concentrations. The second canonical axis was mostly associated to the Ca concentrations and its explanation level reached 19,7%. Both axes were significant ( $p = 0,0000$ ) and 92,6% of the data were well classified. All the five data groups were quite different ( $p < 0,01$ ) as shown by the significant distances existing between the centroids (Figure 3.8). In figure 3.9, the first canonical axis represented 91,67% of the explained variation whereas the second canonical axis explained 7,98% of the variability. The two canonical axes were significant ( $p = 0,000$ ). The concentrations of Mn-fulvic acids,  $\text{Mn}^{2+}$  and MnCl were mostly related to the first canonical axis while MnOH and  $\text{MnSO}_4$  were associated to

the second one. In this case, only 55,6% of the data were classified in the appropriate group. For example, the precipitation and the mineral horizon samples were categorized as stream data explaining why there were no differences between these three centroids (Figure 3.9).



**Figure 3.8:** Discriminant analysis on chemical properties (pH, electrical conductivity, concentrations in dissolved organic carbon, Mg, Ca, Cl and SO<sub>4</sub>) of the solutions in the five biogeochemical compartments at the Hermine watershed. Inset: Contribution of the descriptors (arrows) to the formation of the canonical axis. Centroids represent the group means.



**Figure 3.9:** Discriminant analysis on concentrations of all dissolved Mn species for the five biogeochemical compartments at the Hermine watershed. Inset: Contribution of the descriptors (arrows) to the formation of the canonical axis. Centroids represent the group means.

In order to establish the influence of soil chemical properties and of terrain attributes on the concentrations of total dissolved Mn, multiple regression analyses were performed (Table 3.2). Two binary matrixes represented the variables season and the slope position. A value of one was attributed to the growth season and the downslope position while a value of two indicated the senescence period and the upslope position. The Mg and DOC concentrations strongly contributed to the estimation of the total dissolved Mn concentrations in precipitation. The season also had an impact with an increase in Mn concentrations occurring during the growth period. In throughfall, both season and slope position were associated to Mn with the highest Mn concentrations being reported for the senescence season at the downslope

position. To the contrary, the highest Mn concentrations in the soil solution of the organic horizons were recorded during the growth period at the upslope position. The Mg and SO<sub>4</sub> concentrations mainly influenced Mn levels in the organic horizons with Ca and DOC also contributing but to a smaller extent. In the mineral horizons, the season and the slope position had no significant influence on Mn concentrations which was largely determined by the chemical properties (Mg, Ca, SO<sub>4</sub> and Cl) and soil moisture. The season was the factor most strongly associated to Mn concentrations in the stream, followed by DOC content, Mg concentrations and pH.

**Table 3.2 :** Significant covariation coefficients for multiple regression analyses between total dissolved Mn concentrations and various landscape, soil and solution properties

	Season	Slope position	Soil Humidity	DOC*	pH	EC**	Mg	Ca	SO <sub>4</sub>	Cl
Precipitation	-0,31	--	--	0,57	-0,25	--	0,73	--	--	--
Throughfall	0,19	-0,13	--	0,32	--	0,55	--	0,03	-0,02	0,29
Organic horizons	-0,28	0,08	--	-0,22	--	--	0,76	-0,25	0,60	--
Mineral horizons	--	--	-0,45	--	-0,02	--	1,12	-1,21	0,33	-0,67
Stream	0,97	--	--	0,49	-0,32	--	0,43	--	--	--

\*DOC: Dissolved organic carbon

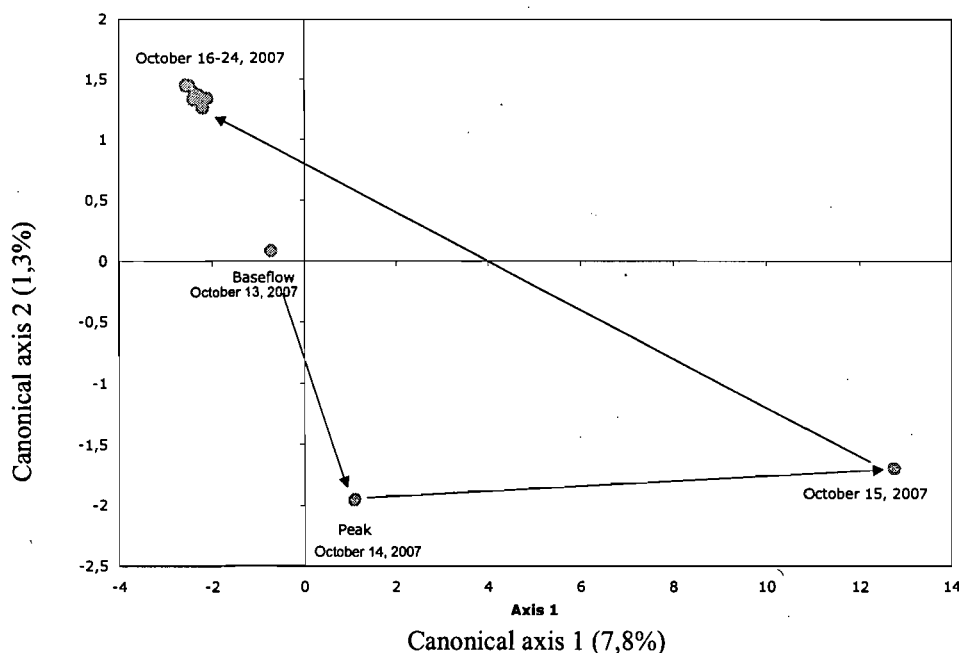
\*\* EC: Electrical conductivity

To perform the cross-correlation analyses (Table 3.3), the stream data were first divided in two vegetative seasons: growth and senescence because of gaps in the dataset during the dry summer and the winter. At the growth period, the stream flow values and the Mn concentrations were never significantly correlated with a lag smaller than five days. Except for MnOH, almost all the Mn species were correlated to flow during the senescence season. The relationship was positive, as the Mn concentration increased with streamflow. The opposite happened during the snowmelt period with low or decreasing Mn concentrations being associated to high or increasing flows. The lag between the maximum flow and the peak of the Mn concentrations was of about one day in the Hermine watershed. However, the

correlations between the flow and the total Mn concentrations were significant only for the senescence period in 2003 and for snowmelt of 2004. In figure 3.10, the dots represent the scores from a multiple regression analysis performed on the total dissolved Mn concentrations during a storm event. The location of the daily samples differed as a function of the position on the storm hydrograph (baseflow, peak and post-event). This suggested a varying contribution of environmental variables for the different portions of the hydrograph.

**Table 3.3:** Significant correlation coefficients for simple regression analyses between the concentrations of Mn species and streamflow.

	Senescence 2003	Snowmelt 2004
<b>MnTotal</b>	0,46	-0,64
<b>Mn<sup>2+</sup></b>	0,44	-0,62
<b>MnOH</b>	-	-0,57
<b>MnSO<sub>4</sub></b>	0,41	-0,63
<b>Mn-fulvic acid</b>	0,68	-0,66
<b>MnCl</b>	0,46	-0,55



**Figure 3.10:** Sample scores from a multiple regressions on total dissolved Mn concentrations in the stream and environmental variables (pH, electrical conductivity, season and dissolved organic carbon content) during the October 11 to 25, 2003 storm event

season and dissolved organic carbon content) during the October 11 to 25, 2003 storm event

### 3.4. DISCUSSION

#### 3.4.1. Biogeochemical compartments

##### 3.4.1.1. Precipitations

Figure 3.9 shows significative differences in dissolved Mn content between the biogeochemical compartments. The throughfall and the soil solution of the organic horizons form two distinct groups whereas the precipitations, the soil solution of the mineral horizons and the stream are a homogeneous group. In precipitations, the concentrations in dissolved Mn appear as low (Figures 3.2 to 3.5), but the input of Mn through wet precipitations represents only a part of the total atmospheric inputs. The Mn dry deposits (dust, aerosol, gas) can be of the same magnitude as the wet inputs (Heinrich and Mayer, 1980) or even twice as large (Bergvist, 1987). However, they were not measured at the Hermine watershed. So, there is underestimation of the total atmospheric inputs. Because, Navratil *et al.* (2008) consider the atmospheric inputs as negligible for Mn, the annual exports are 30 times higher than precipitations. Moreover, there was a relation between streamwater Mn concentrations and stream discharge with higher concentrations occurring at low discharge. This fact suggests an important contribution of groundwater to the Mn content in stream runoff because of the low redox potential in the aquifer.

##### 3.4.1.2. Biocycling

The transition of elements absorbed in the aerial biomass to the soil surface via the litterfall and the throughfall is defined as the biocycling (Jobbagy and Jackson, 2004). This component of the biogeochemical cycling has an impact on the distribution of Mn in the forested ecosystems. Indeed, the leaching of Mn by the throughfall and the organic horizons has a mean value of  $1,61 \mu\text{mol L}^{-1}$  and  $0,61 \mu\text{mol L}^{-1}$ , respectively (figures 3.2 to 3.5). This indicates the high contribution of the internal cycling for Mn at the Hermine, compared with the means of inputs (0,05



$\mu\text{mol L}^{-1}$ ) and outputs ( $0,02 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). Moreover, the studies from Driscoll *et al.* (1988) and Bergvist (1987) confirmed that the exchanges of Mn between the vegetation and the soil were higher than the inputs and the outputs. According to Bergvist (1987), about the half of the Mn absorbed by the vegetation comes back to the soil with the leaching of the forest floor. At the opposite, Navratil *et al.* (2007) generally obtained concentrations lower in the throughfall ( $2,73 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) and in the soil solution ( $1,40 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) than in the stream ( $5,39 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) in a forested ecosystem of the Czech Republic. This observation reflected the contribution of the Mn enriched groundwater to the streamwater. Nevertheless, when all the fluxes were considered (litter, leaching of the canopy and biological absorption), the biocycling surpassed the inputs and the outputs.

In the throughfall at the Hermine, Mn is mainly found as  $\text{Mn}^{2+}$  (Figures 3.6 and 3.7). This specie is highly mobile in the plant tissues and is easily leached from the leaves and the bark of the trees (Michopoulos, 1995). However, the leaching becomes greater during snowmelt when the viscosity and the surface stress amplify the contact time (Hauck and Paul, 2005). Because the snowmelt corresponds to a period of time when there is no leaf in the trees and since stemflow is not collected at the Hermine, the recorded concentrations are low during this time even if the contact time is longer.

Eaton *et al.* (1973) observed differences in the magnitude of Mn leaching according to the deciduous species. Generally, the canopy of sugar maple (*Acer saccharum*) looses more nutrients than that of yellow birch (*Betula alleghaniensis*) or aspen (*Populus tremuloïdes*). Yet, the yellow birch is known for accumulating more Mn in its leaves than sugar maple (Likens and Bormann, 1970). The bioaccumulation of Mn by yellow birch has been observed at Saint-Hippolyte by Anka-Thibaudeau (2006) and Manna (2003). Furthermore, theses studies have demonstrated that the position of the yellow birch trees in forested ecosystem controlled the spatial distribution of Mn in the organic horizons. Thus, the biomass of the yellow birch accumulates more Mn, but it is also easily leached from the leaves of the sugar maple. At the Hermine, between 1994 and 1999, Courchesne *et al.* (2005) observed an

increase of the Mn content in the leaves of sugar maple ( $43 \text{ mol ha}^{-1}$ ) and in the Mn storage in the total biomass ( $170 \text{ mol ha}^{-1}$ ). The litterfall recycles a part of this flux. So, the lost of soil exchangeable Mn recorded at the Hermine ( $\approx 511 \text{ mol ha}^{-1}$ ) is explained, only in part, by this increased Mn uptake ( $213 \text{ mol ha}^{-1}$ ). The other component of the explanation could be the leaching from the soil yet, in order to evaluate these Mn fluxes, the soil water content and fluxes has to be modeled. Unfortunately, no model has been able to evaluate adequately these fluxes on a daily basis.

#### 3.4.1.3. Mineral horizons

In the soil of the Hermine, the concentrations in dissolved Mn decreased with depth in the soil profile (Figures 3.2 to 3.5). Foster and Nicolson (1986) observed higher mean annual concentrations in the soil solution of the organic horizons ( $3,29 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) compared to the mineral horizons ( $1,53 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). The increase of the pH augments the amount of Mn on the exchange sites, consequently, less Mn is left in solution. This decline in the profile suggests that the forest floor is an important source of Mn. In the soil solution, most of the Mn is under the  $\text{Mn}^{2+}$  and Mn-fulvic acids forms (Figures 3.6 to 3.7). These two forms are able to migrate towards the bottom of the profile where a part of the Mn is absorbed by the organisms or stored by adsorption or precipitation (Michopoulos and Cresse, 1996; Driscoll *et al.*, 1988).

#### 3.4.1.4. Stream

The Mn fraction leached from the soil horizons is heading towards the outlet of the watershed. The concentrations recorded in the stream of the Hermine were low with a mean value of  $0,02 \mu\text{mol L}^{-1}$  (Figures 3.2 to 3.5). Usually, in others forested ecosystems, the Mn content at the outlet is higher. In the northeast of USA and in Ontario, the concentrations were an order of magnitude higher:  $2,75 \mu\text{mol L}^{-1}$  (Fitzpatrick *et al.*, 2007) and  $2,55 \mu\text{mol L}^{-1}$  (Watmough *et al.*, 2007). In Czech Republic, the mean of the Mn concentrations in the stream of an experimental watershed reached  $5,33 \mu\text{mol L}^{-1}$  (Navratil *et al.*, 2008). Even if all these forests had

climatic and floristic conditions similar to those of the Hermine watershed, the behavior of Mn in the stream differs considerably. Stream flow is a key variable to explain the Mn content in the stream. At low flow, less Mn is mobilised because it precipitates in the soil profile and the streamwater is mainly composed of the groundwater and of the Mn-poor soil solution from the mineral horizons. When the flow increases, the wet conditions in the soil enhance the subsurface runoff and the contribution of the Mn-rich organic horizons (Figures 3.2 to 3.5).

At the table 3.3, the coefficients of correlation showed enrichment of Mn at the senescence period and dilution during the snowmelt. It underlined the importance of the seasonal cycling on the behavior of Mn in the ecosystem. Neal *et al.*, (1976) sampled a stream in the Mid-Wales, England where the Mn concentrations were positively correlated to the flow, like at the Hermine during the senescence season, but no seasonal pattern was observed even if the maximum Mn concentrations happened during the fall. In the study of Reid *et al.* (1981), the peak of Mn in the stream was reached during an autumnal storm event. The figure 3.10 illustrated the variations in the Mn content of the stream during a storm event. At the end of the storm, the samples had a different position than the ones of samples collected before the peak. This indicates the changes in soil moisture. At the beginning of the storm, water originates from the ground but, as the watertable raises, the contribution of the mineral and organic horizons increases. Because these compartments showed higher Mn concentrations than the groundwater, the changes in the hydric conditions influence the Mn concentrations in the stream. Abesser *et al.* (2006) observed steep variations during a storm event where the maximum values of Mn coincided with the peak of the hydrograph, followed by a fast decline.

#### 3.4.2. Seasonal impact

As seen in table 3.2, only the soil solution of the mineral horizons was not correlated to the season. Indeed, in the experiment of Chang (2000), the nutrients were less affected by seasonal changes at a depth of 20 cm because of the decline in the biological activity. The absorption of nutrients by the living organisms and the

decomposition of the organic matter by the microorganisms play an important role in the biogeochemical cycling. During the dormant season, the vegetative cycling involves a slowdown of the biological activity (Foster and Nicolson, 1986). After, in the spring, the snowmelt leads to reduced conditions in the soil, promoting the  $Mn^{2+}$  form in the soil solution of the organic horizons (Figures 3.6 and 3.7). The vegetation easily absorbs this ionic form and its absorption is emphasized during the spring for the growing needs (Michopoulos, 1995). As seen before, the absorption of nutrients accentuates the acidification of the soil solution. Indeed, Courchesne *et al.* (2001) have also noted a decrease of the pH at the Hermine during the growth season in the organic horizons as the water is drained from the soil. This acidification was also associated to the solubilisation of the organic matter after a long dry period that increased the Mn concentrations in solution. In the other compartments, Mn in the throughfall and the stream was enriched during senescence. During the fall, Mn tends to accumulate in the leaves of deciduous species (Driscoll *et al.*, 1988). So, the direct leaching of the litterfall could explain the highest concentrations found at the senescence period (Figures 3.2 to 3.5).

### 3.4.3 Topographical impact

The slope dynamic produced different spatial patterns for the throughfall and the soil solution of the organic horizons (Table 3.2). At the Hermine, a fire burned the vegetation at the upslope position in 1925. This event generated a differentiation in the composition of the vegetation between the lower and the upper part of the hillslope. The downslope and the middle position are mainly composed with sugar maple, while the upslope position mostly contains beech and birch. The throughfall is enriched at the bottom of the slope because Mn is easily leached from the leaves of the sugar maple, a specie that is highly present at the downslope position. The pH of the soil solution in the organic horizons is also more acid at the upslope position (Courchesne *et al.*, 2005). The species with a fast growth, like beech and birch, needs a lot of nutrients. This absorption creates more acidification in the soil and this process is higher with the fast growth species (Bélanger, 2004). So, the presence of

pioneer species with fast growth explains the higher Mn concentrations in the soil solution of the organic horizons at the upslope position. In the soil solution of the mineral horizons, there is no difference between the two topographic positions because of the decline of the vegetation effects with depth in the soil profile (Chang, 2000). Consequently, the differences in the Mn concentrations recorded at the two topographic positions were not directly associated to slope dynamic. Indeed, the differentiation in the composition of the vegetation had more influence on the Mn concentrations than the relief in the Hermine.

On the contrary, Tsui *et al.* (2004) observed a significative increase of exchangeable Mn at the lower compared to the upper part of an hillslope. They suggested by that Mn was reduced in the lower segment because of the accumulation of water induced by the concave form. At the Hermine, no such relation has been established between the redox potential and Mn concentrations in the soil solution of the organic horizons (Table 3.2). So, topography affects the distribution of Mn in the throughfall and the organic horizons mostly because of the differentiation in the composition of the vegetation between these topographically contrasted sites.

#### 3.4.4. Role of physico-chemical properties on the dissolved Mn concentrations

In figure 3.8, all the biogeochemical compartments are significantly differentiated by their respective physico-chemical properties, even though some compartments have similar Mn concentrations (Figure 3.9). Despite the variations of the environmental conditions between the compartments, Mn did not react systematically to those changes. Indeed, in tables 3.2 and 3.3, the correlation between the concentrations in dissolved Mn and the variables were not the same for all the compartments. The main variables that affected the distribution of Mn were pH, moisture content, the concentrations of dissolved organic carbon and the electrical conductivity.

#### 3.4.4.1 pH

At table 3.2, the precipitations, the soil solution in the mineral horizons and the stream are negatively correlated to pH. This means that acid conditions increase the solubilisation of Mn in the biogeochemical compartments. This behavior is well known and has been observed in different types of ecosystems such as deciduous and coniferous forests in southwest Sweden (Bergvist, 1987) as well as in a Sitka spruce (*Picea sitchensis*) forest in Scotland (Michopoulos and Cresser, 2002). Moreover, the increase of pH with the depth of the soil profile, associated to the decline of the biological activity and the lower competition for the exchange sites, reduced the solubilisation of Mn (Kogelmann, 2000).

At the Hermine, the decrease in soil exchangeable Mn content coincided with its soil acidification for the same period of time, 1994 to 2002 (Courchesne *et al.*, 2005). Michopoulos and Cresser (2002) tested the effect of acid precipitations on the Mn cycling of Sitka spruce in the laboratory. After the pH drop, more Mn was leached from the organic horizons. Nonetheless, these losses were counterbalanced, in part, by the increase of Mn concentrations in the throughfall, which was induced by the higher absorption from roots. In the short term, the litterfall brought back a part of the Mn to the soil but, in the long term, the Mn pool in the soil was reduced. So, the decline of soil cations can happen after an increased storage in the biomass that is linked to acid conditions. Watmough *et al.* (2001) observed an increase of the Mn concentrations in the sugar maple biomass that was simultaneous to a pH drop in the soil. Acidification accentuates Mn leaching from the ecosystem as showed by the negative correlation recorded in the stream. Nevertheless, the absorption by the vegetation can in part buffer the Mn loss.

#### 3.4.4.2 Redox potential

The redox potential of the soil influences the Mn speciation. In table 3.2, the coefficient of correlation associated to the humidity of the soil is negative in the soil solution of the mineral horizons. Accordingly, there is more Mn in solution under oxidizing conditions. This result are contrary to the experiment of Iu *et al.* (1982) that suggested an increase of Mn availability in waterlogged soil. Indeed, when the

Eh values drops, the soluble and exchangeable Mn form showed higher concentrations at the expense of the forms linked to the organic matter and the oxides. Hoyle (1969) also noticed more Mn in the leaves of the yellow birch growing on soil with reduced conditions.

At the Hermine, the difference between the depth of soil solution sampling and of the soil humidity measurements could explain the negative correlations. Soil humidity was measured with an electrode at 25 cm whereas the soil solution was collected at 50 cm. Consequently, the conditions of humidity could differ substantially between these two points depending of the watertable level and the water content in the soil. It is possible that reduced conditions prevailed at 50 cm while the upper part of the profile was oxygenated.

#### 3.4.4.3 Dissolved organic carbon (DOC)

In most of the compartments (precipitations, throughfall and stream), the correlation of the dissolved Mn concentrations with the DOC is positive (Table 3.2). The organic matter plays an important role on the transfert of Mn within the ecosystem. In the throughfall, the direct leaching of the vegetation changes the chemical composition of water. Then, Mn leaching is proportional to the amount of organic matter. Graham *et al.* (2002) underlined the contribution of the organic matter in the complexation of dissolved Mn that enhanced its leachability. However, the correlation was negative between the DOC and the Mn concentrations in the soil solution of the organic horizons. In this compartment, the concentrations reached their maximum during the snowmelt and were associated to waterlogged soil conditions. At this same period of time, only a small amount of organic matter was decomposed. Indeed, Turmel *et al.* (2005) measured the lowest DOC concentrations, at the Hermine, during the winter and the spring. Furthermore, the decline of DOC with the depth of the profile decreases its impact on Mn. In the mineral horizons, the organic Mn complexes precipitate after its saturation, so less Mn is in solution (Driscoll, 1988). This fact can explain the lack of significative correlation in the soil solution of the mineral horizons (Driscoll *et al.*, 1988).

### 3.5. CONCLUSION

The quantification of the concentrations in dissolved Mn of the five biogeochemical compartments at the Hermine (precipitations, throughfall, soil solution of organic and mineral horizons and the stream) suggests a distribution mainly governed by the biorecycling. Indeed, the inputs and outputs showed low values and the highest concentrations were found in throughfall, followed by the soil solution of the organic horizons. The Mn leaching in the throughfall was accentuated during the senescence period because of the accumulation of Mn in the leaves. In the organic horizons, the concentrations were one order of magnitude higher than in the mineral horizons. Furthermore, there is no statistical difference in Mn between the precipitations, the soil solution of the mineral horizons and the stream. So, the most important exchanges relate the throughfall and the organic horizons. Even if Mn is more leached in the organic horizons during the spring, the soil solution of the mineral horizons showed no seasonal variations. This fact suggests retention of Mn in this compartment or a high absorption by the vegetation.

This study also brings new information on the effect of seasonality on Mn concentrations. Almost all the compartments were affected, except for mineral horizons. Indeed, the dissolved Mn concentrations increased in the throughfall and the stream at the senescence period because of the Mn accumulation in the leaves and their leaching. The precipitations and the soil solution of the organic horizons contained more Mn during the growth season. The snowmelt at the beginning of the spring caused reduced conditions to develop in the soil that increased the solubilisation of  $\text{Mn}^{2+}$ . The results also showed that the position on the slope had an influence on water movement and accumulation of matter in the watershed. Mn was leached more abundantly from leaves at the downslope position while the soil solution of the organic horizons were enriched at the upslope position. Mn is easily leached from the leaves of sugar maple and this species dominates the downslope position increasing Mn in the throughfall. At the upslope position, the floristic composition favored the acidification of the soil solution. Consequently, Mn is more solubilized.



After the analyses of the physico-chemical variables, the results demonstrated an increase in the concentrations of precipitations, the mineral horizons and the stream when they are acidified. However, these losses are counterbalanced, in part, by the increased Mn storage in the biomass. The redox potential affects only the Mn content in the soil solution of the mineral horizons. But, in the literature, the Mn concentration usually increases under reducing conditions and the opposite situation seems to happen at the Hermine. The difference in the depth of the measurement can explain this behavior. In the case of DOC, it is positively correlated to the Mn concentrations in the precipitations, the throughfall and the stream associated to the direct leaching of the vegetation and the litter. In the soil solution of the organic horizons, the inverse relation exists because the maximum is reached during the snowmelt when little organic matter is decomposed. For the ionic competition, Mn seems mostly compete with Ca for the exchange sites ionic complexes and Mg show a similar behavior than Mn. This study will contribute to increase the knowledge on the Mn behavior at the watershed scale and will improve our understanding of the response of forested ecosystem to environmental changes such as variations in climate conditions and trends in the chemistry of atmospheric deposition.

#### **4. CONCLUSION**

Le manganèse est un élément peu étudié mais dont le traitement dans la littérature gagne en importance depuis son introduction comme agent anti-détonant dans l'essence depuis 1976 en plus d'être un élément nutritif essentiel pour les organismes vivants. La principale spécificité de cet élément est sa spéciation qui comprend cinq états d'oxydation. La spéciation influence sa solubilisation de même que le pH et le potentiel oxydoréducteur. Le cycle saisonnier et le positionnement sur le versant peuvent aussi avoir un impact sur le mouvement de Mn dans la végétation et le sol. L'étude de Mn ainsi que de l'influence des variables environnementales sur sa distribution dans les écosystèmes forestiers est essentielle afin de mieux connaître les mécanismes à l'origine de sa transition entre les compartiments biogéochimiques à l'échelle du bassin versant.

L'étude du bassin versant de l'Hermine a permis de quantifier les concentrations en Mn dissous à l'intérieur de cinq compartiments biogéochimiques : précipitations, pluviolessivat, solution de sol des horizons organiques et des horizons minéraux ainsi que le ruisseau. Les résultats obtenus suggèrent que la distribution de Mn est principalement gouverné par le biorecyclage dans le bassin forestier de l'Hermine. En effet, les intrants et les extrants affichent de faibles valeurs de concentration en Mn, peu importe la saison ou l'année d'échantillonnage. Les plus fortes concentrations sont enregistrées dans le pluviolessivat suivi par la solution de sol des horizons organiques. Le lessivage de Mn dans le pluviolessivat s'accroît davantage lors de la période de sénescence due à son accumulation dans les feuilles. Dans les horizons organiques, les concentrations sont plus basses que dans le pluviolessivat, mais elles atteignent environ un ordre de magnitude de plus que les horizons minéraux. Les concentrations en Mn dans les horizons minéraux ne sont pas statistiquement différentes de celles des précipitations et du ruisseau avec de faibles valeurs tout au cours de l'année. Donc, les principaux échanges se font entre le pluviolessivat et les horizons organiques. Malgré un lessivage marqué du Mn dans les horizons organiques au printemps, la solution de sol des horizons minéraux n'affiche

pas de différences notables. Ce fait suggère une rétention de Mn dans ce compartiment biogéochimique ou une forte absorption par la végétation.

Cette étude a aussi montré que la saison a un effet sur l'ensemble des compartiments biogéochimiques à l'exception des horizons minéraux. En effet, les concentrations en Mn dissous s'accroissent dans le pluviolessivat et le ruisseau lors de la période de sénescence en lien avec l'accumulation de Mn dans les feuilles et leur lessivage subséquent. Les précipitations et la solution de sol des horizons organiques contiennent plus de Mn pendant la croissance de la végétation. La fonte du couvert de neige au début du printemps entraîne des conditions réductrices dans le sol favorisant ainsi la solubilisation de  $Mn^{2+}$ . Les résultats montrent aussi que la position sur le versant a une influence sur l'écoulement de l'eau ainsi que l'accumulation de matière dans le bassin versant. Mn tend à être davantage lessivé des feuilles en bas de versant alors que la solution de sol des horizons organiques est enrichie en haut de versant. Mn est aisément lessivé des feuilles de l'érable à sucre et cette espèce domine en bas de versant augmentant ainsi sa présence dans le pluviolessivat. En haut de versant, la composition floristique favorise l'acidification de la solution de sol. Conséquemment, Mn est davantage solubilisé.

Suite à l'étude des principales variables physico-chimiques, les résultats montrent un accroissement des concentrations dans les précipitations, les horizons minéraux et le ruisseau suite à une augmentation de l'acidité. Cependant, les pertes sont compensées, en partie, par une hausse de l'entreposage dans la biomasse. Le potentiel redox affecte uniquement le contenu en Mn dans la solution de sol des horizons minéraux. Toutefois, le comportement est peu orthodoxe puisque les résultats montrent que les conditions oxydantes encouragent la présence de Mn en solution. Ce contre-exemple peut provenir de la prise des mesures d'humidité trop en surface (25 cm) par rapport à la collecte de la solution de sol (50 cm). Dans le cas du carbone organique dissous, il est positivement corrélé aux concentrations en Mn dissous dans les précipitations, le pluviolessivat et le ruisseau lié au lessivage direct de la végétation et de la litière. Dans la solution de sol des horizons organiques, la relation s'inverse puisque le maximum des concentrations est rencontré lors de la fonte printanière alors qu'il y a peu de matière organique décomposée.

Les résultats de cette étude contribuent à améliorer la compréhension du comportement de Mn à l'échelle du bassin versant puisque peu d'études traitent cet élément sur l'ensemble de son cycle. Toutefois, cette étude porte uniquement sur les concentrations en Mn dissous et ne tient pas compte de la quantité d'eau qui transite à l'intérieur de chacun des compartiments afin d'obtenir des flux de matière. La difficulté majeure rencontrée lors la quantification des flux d'éléments demeure l'évaluation du contenu en eau dans le sol. Certains modèles s'appliquent à des écosystèmes forestiers (Arp et Yin, 1992; Houle *et al.*, 2002; Zhu *et al.*, 2003). Cependant, la modélisation s'effectue à l'échelle hebdomadaire ou mensuelle. Puisque les bassins versants de petite taille réagissent rapidement, cette échelle temporelle est trop grande pour véritablement saisir les réactions de l'écosystème lors d'événement de pluie. De plus, dans le cas de Mn, la mesure du potentiel oxydoréducteur est une variable essentielle afin de comprendre sa spéciation. La prise de données d'humidité s'est avérée d'une efficacité limitée due à la différence de profondeur dans la collecte des données. De plus, pour des études en milieu naturel, il devient difficile d'observer son évolution temporelle dans le sol puisque, au contact de l'air, la solution est oxydée. Donc, il faudrait mesurer les niveaux d'humidité dans le sol à différentes profondeurs afin d'obtenir un profil vertical du contenu en eau.

Donc, de futures recherches portant sur la modélisation de flux en eau dans le sol à une échelle temporelle plus courte, c'est-à-dire quotidienne, devrait être réalisée afin de bien représenter les petits écosystèmes. De plus, la relation entre le potentiel oxydo-réducteur et les concentrations en Mn dans la solution de sol des horizons organiques et des horizons minéraux n'a pu être bien démontré dans cette recherche. Une étude en milieu naturel devrait être effectuée à l'aide de mesures d'humidité prises à différentes profondeur dans un profil de sol afin de mieux comprendre les processus de solubilisation de Mn à l'échelle du bassin versant. Finalement, un suivi à long terme du comportement du Mn permettra de mieux saisir ses réactions face aux changements environnementaux majeurs tels que les changements climatiques et ainsi vérifier si la tendance à la baisse du contenu en Mn dans les sols se poursuit.

## RÉFÉRENCES

- Abesser, C., Robinson, R. et Soulsby, C. 2006. Iron and manganese cycling in the storm runoff of a Scottish upland catchment. *Journal of hydrology*. 326 : 59-78
- Acharya, C. Kar, R.N. et Sukla, L.B. 2003. Studies on reaction mechanisms of bioleaching of manganese ore. *Minerals engineering*. 16 : 1027-1030
- Agourakis, D.C., de Camargo, I.M.C., Cotrim, M.B. et Flues, M. 2006. Behavior of zinc and manganese from alkaline batteries in a soil column. *Quimica nova*. 29(5) : 960-964
- Alloway, B.J. 1995. *Heavy metals in soil*. 2<sup>e</sup> édition. John Wiley and Sons, Somerset.
- Anka-Thibaudeau, I. 2006. *Le contrôle exercé par le bouleau jaune sur la mosaïque spatiale des concentrations en métaux traces des horizons organiques d'un sol forestier*. Mémoire de maîtrise. Département de géographie. Université de Montréal.
- Aschner, M., Lukey, B. et Tremblay, A. 2006. The manganese (Mn) research health program (MHRP) symposium was a full day session at the 22<sup>nd</sup> international Neurotoxicology Conference. *Neurotoxicology*. 27 (5): 733-736
- Attiwill, P.M. 1966. The chemical composition of rainwater in relation to cycling of nutrients in mature *Eucalyptus forest*. *Plant and soil*. 24 : 390-406
- Augustin, S., Stephanowitz, H., Wolff, B., Schröder, J. et Hoffmann E. 2005. Manganese in tree rings of Norway spruce as an indicator for soil chemical changes in the past, *Europe journal of forest research*. 124 : 313-318

- Balland, V., Bhatti, J., Errington, R., Castonguay, M. et Arp, P.A. 2005. Modelling snowpack and soil temperature and moisture conditions in a jack pine, black spruce and aspen forest stand in central Saskatchewan. *Canadian journal of soil science*. 86(2) : 203-217
- Bankovitch, V., Carrier, G., Gagnon, C., Normandin, L., Kennedy, G. et Zayed, J. 2003. Total suspended particulate manganese in ambient air in Montreal 1981-2000. *The science of the total environment*. 308 : 185-193
- Bartlett, R.J. 1988. *Manganese redox reactions and organic interactions in soils* dans *Manganese in soils and plants*. Kluwer academic publishers. Netherland
- Bélanger, N., Côté, B., Fyles, J.W., Couchesne, F. et Hendershot, W.H. 2004. Forest regrowth as the controlling factor of soil nutrient availability 75 years after fire in a deciduous forest of Southern Quebec. *Plant and Soil*. 262: 363-372
- Bergvist, B. 1986. Leaching of metals from a spruce forest soil as influenced by experimental acidification. *Water, air and soil pollution*, 31 : 901-916
- Bergivst, B. 1987. Soil sollution chemistry and metal budgets of spruce forest ecosystems in S.Sweden. *Water, air and soil pollution*. 33 : 131-154
- Biron, P.M., Roy, A.G., Courchesne, F., Hendershot, W.H., Côté, B. et Fyles, J. 1999. The effects of antecedent moisture conditions on the relationship of hydrology to hydrochemistry in a small forested watershed. *Hydrological processes*, 13 : 1541-1555
- Brady, N.C. 1974. *The nature and properties of soils*. 8<sup>e</sup> édition. Macmillan. New York

- Brault, N., Loranger, S., Courchesne, F., Kennedy, G. et Zayer, J. 1994. Bioaccumulation of manganese by plants : influence of MMT as a gasoline additive. *The science of the total environment*. 153 : 77-84
- Burnell, J.N. 1988. *The biochemistry of manganese in plants* dans *Manganese in soils and plants*. Kluwer academic publishers. Netherland
- Cassel, D.K., Afyuni, M.M. et Robarge, P. 2002. Manganese distribution and patterns of soil wetting and depletion in a piedmont hillslope. *Soil science society of american journal*. 66 : 939-947
- Chang, M. 2003. *Forest hydrology : An introduction to water and forests*. CRC press. Floride
- Cheng, B.-T. 2000. Seasonal variation of plant nutrients and soil parameters in Québec during the vegetative cycle. *Food science and agricultural chemistry*. 2 (3) : 151-157
- Chesworth, W. 1991. *Geochemistry of micronutrients*. dans Mortvedt, J.J., Cox, F.R., Shuman, L.M. et Welch, R.M. *Micronutrients in agriculture*. 2<sup>e</sup> édition. Soil science society of America inc., Madison
- Chin, C.S. 1994. In-situ observations of dissolved iron and manganese in hydrothermal vent plumes, Juan-de-Fuca ridge. *Journal of geophysical research-solid earth*. 99(B3) : 4969-4984
- Cloutier-Hurteau, B., Sauvé, S. et Courchesne, F. 2008. Comparing WHAM 6 and MINEQL+ 4.5 for the chemical speciation of  $\text{Cu}^{2+}$  in the rhizosphere of forest soils. *Environmental science and technology*. 42 (23): 8104-8110

- Courchesne, F., Roy, A.G., Biron, P.M., Côté B., Fyles, J. et Hendershot, W.H. 2001. Fluctuations of climatic conditions, elemental cycling and forest growth at the watershed scale. *Environmental monitoring and assessment*. 67 : 161-177
- Courchesne, F., Côté B., Fyles, J.W., Hendershot W.H., Biron, P.M., Roy, A.G. et Turmel M.-C. 2005. Recent changes in soil chemistry in a forested ecosystem of southern Québec, Canada. *Soil science society of America journal*, 69 : 1298-1313
- Curle, E.A. et Truelove, B. 1986. *The rhizosphere*. Springer-Verlag. New-York.
- D'amore, D.V., Stewart, S.R. et Huddleston, J.H. 2004. Saturation, reduction, and the formation of iron-manganese concretions in the Jackson-Frazier wetland, Oregon. *Soil science society of american journal*. 68 : 1012-1022
- Davranche M. et Bollinger, J.-C. 2000. Heavy metals desorption from synthesized and natural iron and manganese oxyhydroxides : effect of reductive conditions. *Journal of colloid and interface science*. 227 : 531-539
- Déry, Bernard. *Dictionnaire visuel*, <http://www.infovisual.info>, consulté le 24 juillet 2008.
- Driscoll, C.T., Fuller, R.D. et Simone, D.M. 1988. Longitudinal variations in trace metal concentrations in a northern forested ecosystem. *Journal of environmental quality*. 17 : 101-107
- Duchaufour, P. 1984. *Pédogénèse et classification*. S.A. Masson. Barcelone.



- Duckworth, O.W. et Sposito, G. 2005. Siderophore-Manganese (III) interactions. I. Air-oxidation of manganese (II) promoted by desferrioxamine B. *Environmental science and technology*. 39 : 6037-6044
- Durand, P., Neal, C., Jeffery, H.A., Ryland, G.P. et Neal, M. 1994. Major, minor and trace-element budgets in the plynlimon afforested catchments (Wales)- General trends, and effects of felling and climate variations. *Journal of hydrology*. 157(1-4) : 139-156
- Eaton, J.S., Likens, G.E. et Bormann, F.H. 1973. Throughfall and stemflow chemistry in a northern hardwood forest. *The journal of ecology*. 61 (20): 495-508
- El-Jaoual, T. et Cox, D.A. 1998. Manganese toxicity in plants. *Journal of plant nutrition*. 21(2) : 353-386
- Ellingsen, D.G., Konstantinov, R. et Bast-Pettersen, R. 2008. A neurobehavioral study of current and former welders exposed to manganese. *Neurotoxicology*. 29 (1): 48-59
- Environnement Canada. 1987. *National inventory of sources and emissions of manganese*. Environmental analysis branch, Conservation and protection. Ottawa.
- Fitzpatrick, M.L., Long, D.T. et Pijanowski, B.C. 2007 Exploring the effects of urban and agricultural land use on surface water chemistry, across a regional watershed, using multivariate statistics. *Applied geochemistry*. 22: 1825-1840
- Forget, E., Courchesne, F., Kennedy, G. et Zayed, J. 1994. Response of blue spruce (*Picea pungens*) to manganese pollution from MMT. *Water, air and soil pollution*. 73 : 319-324

Foster N.W. et Nicolson, J.A. 1986. Trace elements in the hydrologic cycle of a tolerant hardwood forest ecosystem. *Water, air and soil pollution*. 31 : 501-508

Foster, N.W. et Nicolson, J.A. 1988. Acid deposition and nutrient leaching from deciduous vegetation and podzolic soils at the Turkey lakes watershed. *Canadian journal of fisheries and aquatic sciences*. 45 : 96-100

Fuller, R.D., Simone, D.M. et Driscoll, C.T. 1988. Forest clearcutting effects on trace metal concentrations: spatial patterns in soil solutions and streams. *Water, air and soil pollution*. 40: 185-195

Foy, C.D. 1973. *Manganese and plant*. Dans *Manganese*. National academy of sciences. Washington

Foy, C.D. et Campbell, T.A. 1984. Differential tolerances of amaranthus strains to high-levels of aluminium and manganese in acid soils. *Journal of plant nutrition*. 7(9) : 1365-1388

Foy, C.D., Chaney, R.L. et White, M.C. 1978. The physiology of metal toxicity in plants. *Annual review of plant physiology*. 29 : 511-566

Fuller, R.D., Simone, D.M. et Driscoll, C.T. 1988. Forest clearcutting effects on trace metal concentrations : spatial patterns in soil solutions and streams. *Water, air and soil pollution*. 40 : 185-195

Gadd, G.M. 2004 Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation. *Geoderma*. 122 : 109-119

- Garrabrants, A.C. et Kosson, D.S. 2000. Use of a chelating agent to determine the metal availability for leaching from soils and wastes. *Waste management*. 20 (2-3) : 155-165
- Geiger, R. 1965. *The climate near the ground*. Presses de l'Université Harvard. Cambridge
- Gersper, P.L. et Holowaychuk, N. 1971. Some effects of stemflow from forest canopy trees on chemical properties of soils. *Ecology*. 52 : 691-702
- Ghanem, I., El-Gabaly, M.M., Hassan, M.N. et Trados, V. 1971. Effect of organic materials addition on transformation of added manganese dioxide to alkali calcareous soils. *Plant and soil*. 34(1) : 653-661
- Gherardi M.J. et Rengel, Z. 2004. The effect of manganese supply on exudation of carboxylates by roots of lucerne (*Medicago sativa*). *Plant and soil*. 260 : 271-282
- Ghiorse, W.C. 1988a. *The biology of manganese transforming microorganisms in soil* dans *Manganese in soils and plants*. Kluwer academic publishers. Netherland
- Ghiorse, W.C. 1988b. The microbial ecology of the terrestrial subsurface. *Advances in applied microbiology*. 33 : 107-172
- Gobran, G.R., Clegg, S. et Courchesne, F. 1998. Rhizospheric processes influencing the biogeochemistry of forest ecosystems. *Biogeochemistry*. 42 : 107-120
- Godo, G.H. et Reisenauer, H.M. 1980. Plant effects on soil manganese availability. *Soil science society of America journal*. 44 : 993-995

- Gosz, J.R., Likens, G.E. et Bormann, F.H. 1973. Nutrient release from decomposing leaf and branch litter in the Hubbard Brook forest, New Hampshire, *Ecological monographs*. 43 (2) : 173-191
- Gotoh, S. et Patrick, W.H.Jr. 1972. Transformation of iron in a waterlogged soil as influenced by redox potential and pH. *Proceeding of soil science society of America*. 36 : 738-742
- Graham, M.C., Gavin, K.G., Farmer, J.G., Kirika, A. et Britton, A. 2002. Processes controlling the retention and release of manganese in the organic-rich catchment of Loch Bradan, SW Scotland. *Applied geochemistry*. 17 : 1061-1067
- Guyette, R.P. 1992. Reconstructing soil-pH from manganese concentrations in tree-rings. *Forest science*. 38(4) : 727-737
- Harvey, J.W. et Fuller, C.C. 1998. Effect of enhanced manganese oxidation in the hyporheic zone on basin-scale geochemical mass balance. *Water resources research*. 34(4) : 623-636
- Hauck, M. et Paul, A. 2005. Manganese as a site factor for epiphytic lichens. *Lichenologist*, 37(5) : 409-423
- Heal, K.V., Kneale, P.E. et McDonald, A.T. 2002. Manganese in runoff upland catchments : temporal patterns and controls on mobilization. *Hydrological sciences-Journal des sciences hydrologiques*. 47(5) : 769-780
- Heinrich, H. et Mayer, R. 1980. The role of forest vegetation in the biogeochemical cycle of heavy metal. *Journal of environmental quality*. 9 : 111-118

- Horiguchi, T. 1987. Mechanism of manganese toxicity and tolerance of plants. II  
Deposition of oxidized manganese in plant tissues. *Soil science and plant nutrition*. 33 : 595-606
- Horsley, S.B., Long, R.P., Bailey, S.W., Hallett, R.A. et Hall, T.J. 2000. Factors associated with the decline disease of sugar maple on the Allegheny Plateau. *Canadian journal of forest research*. 30 : 1365-1378
- Hoyle, M.C. 1969. Variation in content of microelements in yellow birch foliage due to season and soil drainage. *Soil science*. 108(5) : 354-358
- Hoyle, M.C. 1972. Manganese toxicity in yellow birch (*Betula alleghaniensis* Britton) seedlings. *Plant and soil*. 36 : 229-232
- Hoyle, M.C. 1979. Response of yellow birch (*Betula alleghaniensis* Britton) in acid subsoil to micronutrient additions. *Plant and soil*. 51 : 453-455
- Iu, K.L., Pulford, I.D. et Duncan, H.J. 1981. Influence of waterlogging and lime or organic matter additions on the distribution of trace metals in an acid soil. *Plant and soil*. 59 : 317-326
- Iu, K.L., Pulford, I.D. et Duncan, H.J. 1982 Influence of soil waterlogging on subsequent plant growth and trace metal contents. *Plant and soil*. 66 : 423-427
- Jobbagy E.G. et Jackson R.B. 2004. The uplift of soil nutrients by plants: Biogeochemical consequences across scales. *Ecology*. 85 (9): 2380-2389
- Juice, S.M., Fahey, T.J., Siccama, T.G., Driscoll, C.T., Denny, E.G., Eagar, C., Cleavitt, N.L., Minocha, R. et Richardson A.D. 2006. Response of sugar

maple to calcium addition to Northern Hardwood Forest. *Ecology*. 87(5): 1267-1280

Kabata-Pendias, A. 2001. *Trace elements in soils and plants*. 3<sup>e</sup> édition. CRC press. Floride

Kashem M.A. et Singh, B.R. 2001. Metal availability in contaminated soils : I.Effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH and solubility of Cd, Ni and Zn. *Nutrient cycling in agroecosystems*. 61 : 247-255

Kaushik, R.D. et Gupta, V.K. 1997. Effect of organic matter on different forms of manganese, iron and cobalt in soils, *Annals of arid zone*, 36(1) : 19-24

Kogelmann, W.J. et Sharpe, W.E. 2000. Soil acidity and manganese in declining and nondeclining sugar maple stands in Pennsylvania. *Journal of environmental quality*. 35: 433-441

Leach, R.M. et Muenster, A.-M. 1962. Studies on the role of manganese in bone formation I.Effect upon the mucopolysaccharide content of chick bone. *Journal of nutrition*. 78 : 51-56

Legendre, P. et Legendre, L. 1998. *Numerical ecology*, 2<sup>e</sup> édition. Elsevier. Amsterdam

Levia, D.F. Jr. et Herwitz, S.R. 2000. Physical properties of water in relation to stemflow leachate dynamics : implications for nutrient cycling. *Canadian journal of forest research*. 30 : 662-666

Likens, G.E. et Bormann, F.H. 1995. *Biogeochemistry of a forested ecosystem*. 2<sup>e</sup> édition. Springer-Verlag. New York.

- Lindsay, W.L. 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley and Sons. Somerset
- Linehan, D.J., Sinclair, A.H., Mitchell, M.C. 1985. Mobilisation of Cu, Mn and Zn in the soil solutions of barley rhizospheres. *Plant and soil*. 86 : 147-149
- Manna, S. 2003. *La variabilité spatiale du contenu en métaux traces biodisponibles dans les horizons organiques d'un sol forestier non contaminé*. Mémoire de maîtrise, Département de Géographie, Université de Montréal.
- McLaughlin, D.L., Chiu, M., Durigon, D. et Liljalehto, H. 2000. The Ontario hardwood forest health survey, 1986-1998. *Forestry Chronicle*. 76 : 783-791
- McQuattie, C.J. et Shier, G.A. 1999. Response of sugar maple (*Acer saccharum*) seedlings to manganese. *Canadian journal of forest research*. 30 : 456-467
- Mecklenburg, R.A. et Tukey, H.B. Jr. 1964. Influence of foliar leaching on root uptake and translocation of calcium-45 to the stems and foliage of *Phaseolus vulgaris*. *Plant physiology*. 39 : 533-536
- Merckx, R., Vanginkel, J.H., Shinnæve, J. et Cremers, A. 1986. Plant-induced changes in the rhizosphere of maize and wheat. 2. Complexation of cobalt, zinc and manganese in the rhizosphere of maize and wheat. *Plant and soil*. 96(1) : 95-107
- Michopoulos, P. 1995. *Studies on manganese cycling in forest soils*. Thèse de doctorat, Université de Aberdeen.
- Michopoulos, P. et Cresser, M. 1996. Competition of hydrogen and manganese ions for adsorption sites in Sitka spruce litter. *Chemistry and Ecology*. 13 : 93-102

- Michopoulos, P. et Cresser, M.S. 2002. Effect of simulated precipitation on the cycling of manganese under Sitka spruce (*Picea sitchensis*). *Biogeochemistry*. 61 : 323-335
- Navratil, T., Shanley, J.B., Skriván, P., Kram, P., Mihaljevic M. et Drahota P. 2007. Manganese biogeochemistry in a Central Czech Republic catchment. *Water, air and soil pollution*. 186 (1-4): 149-165
- Neal, C., Smith, C.J., Jeffery, H.A., Jarvie, H.P. et Robson, A.J. 1996. Trace element concentrations in the major rivers entering the Humber estuary, NE, England. *Journal of hydrology*. 182 (1-4) : 37-64
- Neal, C., Smith, C.J., Walls, J., Billingham, P., Hill, S. et Neal, M. 1990. Hydrogeochemical variations in Hafren forest stream waters, Mid-Wales. *Journal of hydrology*. 116 : 185-200
- Neaman A., Waller. B., Mouélé, F. Trolard, F. et Bourrié, G. 2004. Improved methods for selective dissolution of manganese oxides from soils and rocks. *European journal of soil science*. 55: 47-54
- Negra, C., Ross, D.S. et Lanzirrotti, A. 2005. Oxidizing behavior of soil manganese : interactions among abundance, oxidation state, and pH. *Soil science society of american journal*. 69 : 87-95
- Norris, C.D., Gallup, W.D. et Norris, L.C. 1938. The need for manganese in the bone development of the chick. *The journal of nutrition*. 17(5) : 407-417
- Norvell, W.A. 1988. *Inorganic reactions of manganese in soils* dans *Manganese in soils and plants*. Kluwer academic publishers. Netherland



- O'Reilly, S.E. et Hochella, M.F.Jr. 2003. Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe-oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67 (23) : 4471-4487
- Para, J.G., Rivero, V.C. et Lopez, T.I. 1996. Forms of Mn in soils affected by a forest fire. *The science of the total environment*. 181 : 231-236
- Pfeifer, G.D., Roper, J.M., Dorman, D. et Lynam, D.R. 2004. Health and environmental testing of manganese exhaust products from use of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl in gasoline. *Science of the total environment*. 334-335 : 397-408
- Post, J.E. 1999. Manganese oxide minerals : crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the national academy of sciences*. 96 : 3447-3454
- Prescott, C.E. 2002. The influence of the forest canopy on nutrient cycling. *Tree physiology*. 22 : 1193-1200
- Reid, J.M., MacLeod, D.A. et Cresser, M.S. 1981. Factors affecting the chemistry of precipitation and river water in an upland catchment. *Journal of hydrology*. 50: 129-145
- Reisenauer, H.M. 1988. *Determination of plant-available soil manganese dans Manganese in soils and plants*. Kluwer academic publishers. Netherland
- Rowell, D.L. et Wild, A. 1985. Causes of soil acidification : a summary. *Soil use and management*. 1 (1) : 32-33

- Rutherford, J.C., Boyle, J.D., Elliott, A.H., Hatherell, T.V.J. et Chiu, T.W. 1995. Modelling benthic oxygen uptake by pumping. *Journal of environmental engineering*. 121 (1): 84-95
- Sanders, J.R. 1983. The effect of pH on the total and free ionic concentrations of manganese, zinc and cobalt in soil solutions. *Journal of soil science*. 34 : 315-323
- Santos-Burgoa, C., Rios, C., Mercado, L.A., Arechiga-Serrano, R., Cano-Valle, F., Eden-Wynter, R.A., Texcalac-Sangrador, J.L., Villa-Barragan, J.P., Rodriguez-Agudelo, Y. et Montes, S. 2000. Exposure to manganese : health effects on the general population, a pilot study in central Mexico. *Environmental research*. 85 : 90-104
- Schlesinger, W.H. 1991. *Biogeochemistry : An analysis of global change*. Academic press. San Diego.
- Shier, G.A. et McQuattie, C.J. 2000. Effect of manganese on endomycorrhizal sugar maple seedlings. *Journal of plant nutrition*. 23(10) : 1533-1545
- Shuman, L.M. 1988. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fraction. *Soil science*. 146 : 192-198
- Smith, K.A. et Paterson, J.E. 1995. *Manganese and cobalt dans Alloway, J. Heavy metals in soils*. 2<sup>e</sup> édition. John Wiley and Sons, Somerset.
- Stepniweska, Z., Bucior, K et Bennicelli, R.P. 2004. The effects of MnO<sub>2</sub> on sorption and oxidation of Cr (III) by soils. *Geoderma*. 122 : 292-296
- Takai, Y. et Kamura, T. 1966. The mechanism of reduction in waterlogged paddy soil. *Folia microbiology*. 11 : 304-313

- Tan, C.S., Keltjens, W.G. et Findenegg, G.R. 1993. Aluminium toxicity in *Sorghum* genotypes as influenced by solution acidity. *Soil science and plant nutrition*. 39(2) : 291-298
- Tebo, B.M., Bargar, J.R., Clement, B.G., Dick, G.J., Murray, K.J., Parker, D., Verity, R. et Webb, S.M. 2004. Biogenic manganese oxides : properties and mechanisms of formation. *Annual review of earth and planetary sciences*. 32 : 287-328
- Teutsch, N., Erel, Y., Halicz, L. et Chadwick, O.A. 1999. The influence of rainfall metal concentration and behavior in the soil. *Geochimica et Cosmochimica acta*. 63(21) : 3499-3511
- Thompson, I.A., Huber, D.M., Guest, C.A. et Schulze, D.G. 2005. Fungal manganese oxidation in a reduced soil. *Environmental microbiology*. 7(9) : 1480-1487
- Tipping, E. 1994. WHAM- A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computer and Geosciences*. 20 (6): 973-1023
- Treeby, M., Marschner, H. et Romheld, V. 1989. Mobilization of iron and other micronutrient cations from calcareous soil by plant-borne microbial and synthetic metal chelators. *Plant and soil*. 114(2) : 217-226
- Tsui, C.-C., Chen, Z.-S. et Hsieh, C.-F. 2004, Relationship between soil properties and slope position in a lowland rain forest of southern Taiwan. *Geoderma*. 123 : 131-142

- Turmel, M.C., Turgeon, J.M.L., Cloutier-Hurteau, B. et Courchesne, F. 2005. Saisonnalité du transport de carbone organique dissous dans le ruisseau de l'Hermine, un bassin versant de tête de réseau du Bouclier Canadien. *Revue des sciences de l'eau*. 18 (3): 353-380
- Van Breemen, N., Mulder, J. et Driscoll, C.T. 1983. Acidification and alkalization of soils. *Plant and soil*. 75 : 283-308
- Van Campen, D.R. 1991. *Trace elements in human nutrition*. Micronutrients in agriculture. Soil society of America inc. Wisconsin
- Van Miegroet, H. et Cole, D.W. 1985. Acidification sources in red alder and Douglas fir soils-importance of nitrification. *Soil science society of America journal*. 49 : 1274-1279
- Wang, Y. et Stone, A.T. 2006. The citric acid-Mn<sup>3,4</sup>O<sub>2</sub> (birnessite) reaction. Electron transfer, complex formation, and autocatalytic feedback. *Geochimica et Cosmochimica acta*, 70 : 4463-4476
- Watmough, S.A., Hutchinson, T.C. et Sager, E.P. 1999. The impact of simulated acid rain on soil leachate and xylem chemistry in a jack pine (*Pinus banksiana lamb.*) stand in northern Ontario, Canada. *Water, air and soil pollution*. 111 : 89-108
- Watmough, S.A. 2002. A dendrochemical survey of sugar maple (*Acer saccharum*) in south-Central Ontario, Canada. *Water, air and soil pollution*. 136 : 165-187
- Watmough, S.A. Eimers, C.M. et Dillon, P.J. 2007. Manganese cycling in central Ontario forests : Response to soil acidification. *Applied geochemistry*. 22 : 1241:1247

- Woodhouse, H.W. 1983. *Toxicity and tolerance in response of plants to metals* dans *Encyclopedia of plant physiology*. Volume 12C. Springer-Verlag. Berlin
- Welch, R.M. 1995. Micronutrient nutrition of plants. *Critical reviews in plant science*. 14(1) : 49-82
- Zayed, J., Vyskocil, A. et Kennedy, G. 1999. Environmental contamination and human exposure to manganese- contribution of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl in unleaded gasoline. *International archives of occupational and environmental health*. 72 : 7-13